Münster.1933.№22 Phil. Diss.

Ueber die Hydrierspaltung der Fette

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster in Westfalen.

vorgelegt von

August Kohlhaas

aus Kripp a. Rhein

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i.W.

1933

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1932

Dekan: Herr Prof. Dr. Wackernagel.

Referent: Herr Prof. Dr. Kaufmann

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Inhaltsübersicht.

Einleitung 1

A) Bestimmung der Hydrierwärme bei der Härtung von Fetten 4

I. Literaturübersicht 4

II. Versuche zur Ermittlung der Hydrierwärme der Fette . . . 10

1. Vorbetrachtung 10

2. Indirekte Verfahren zur Ermittlung der Hydrierwärme von Fetten 11

a) Bestimmung der Hydrierwärme aus den Verbrennungswärmen 11

b) Berechnung der Hydrierwärme aus den Bindungsenergien nach Fajans 14

3. Direkte Bestimmung der Hydrierwärme von Fetten . . . 15

a) Apparatur 15

b) Vorarbeiten 16

α) Raffination der Ausgangsmaterialien 16

β) Bereitung des Katalysators 17

c) Eichung der Apparatur 19

d) Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmen von von Stearinsäure, Oelsäure, Ricinus-, Erdnuß- und Soyaöl 21

α) Versuchsbeschreibung 21

β) Auswertung der Versuche 27

γ) Versuchsergebnisse 31

δ) Zusammenfassung der Versuche 57

e) Versuche zur Bestimmung der Hydrierwärme 57

α) Versuchsbeschreibung 57

β) Versuchsauswertung 59

γ) Versuchsergebnisse 61

δ) Zusammenfassung der Versuchsergebnisse 149

f) Zusammenfassung 159

B) Experimentelle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf und das Reaktionsgleichgewicht der Hydrolyse der Fette im heteorogenen System und die daraus abgeleiteten Wärmetönungen 160

I. Das Reaktionsgleichgewicht und der Reaktionsverlauf bei der Fettspaltung 160

1. Literaturübersicht 160
2. Versuche 163
3. Diskussion der Versuchsergebnisse 173
II. Bestimmung der bei der hydrolytischen Spaltung auftretenden Wärmetönung 173
1. Berechnung der Bildungswärmen der Ester aus den Verbrennungswärmen der an der Reaktion teilnehmenden Produkte 174
2. Berechnung der Bildungswärme der Ester aus der Reaktionsisochore des Estergleichgewichtes 177
3. Besprechung der Ergebnisse 180
III. Zusammenfassung 181
C) Ueber die Hydrierspaltung 182
1. Apparatur 182
2. Katalysator 182
a) Trägerkatalisator 183
b) Reinnickelkatalysator 183
3. Vorreinigung der Oele 184
4. Beschreibung der Versuche 185
a) Spezielle Versuche 188
α) Versuche zur mehrmaligen Benutzung des Katalysators 188
β) Einfluß des Glyzerins auf den Härtungsvorgang . . . 189
γ) Versuche mit nicht raffiniertem Ausgangsmaterial . . . 190
δ) Einfluß der Rührgeschwindigkeit 192
ε) Nickelgehalt der Endprodukte 192
ζ) Hydrierspaltung bei geringem Wasserstoffüberdruck . . 193
c) Reaktionsverlauf der Hydrierspaltung 194
d) Partielle Hydrierung 195
D) Zusammenfassung der Arbeit 201

Die Seifenindustrie benutzt in wachsendem Umfange anstelle des Siedeverfahrens mit Lauge die Karbonatverseifung. Der damit verbundene stärkere Bedarf an freien Fettsäuren führte dazu, daß die bei der Raffination der Speisefette anfallenden Soapstockfettsäuren den Bedarf nicht mehr deckten und die durch Spaltung der natürlichen Fette gewonnenen Fettsäuren herangezogen werden mußten. Neben dem Palmkernöl und Talg sind es besonders das Soyaöl, das Sonnenblumenöl, Leinöl und Maisöl, die in großer Menge bei niedrigem Preis zur Verfügung stehen. Da die Hauptmengen der Gebrauchsseifen Kernseifen sind, werden an die der Karbonatverseifung unterworfenen Fettsäuren bestimmte Anforderungen gestellt. Einmal handelt es sich darum, feste oder halbfeste Fettsäuren zu verwenden, damit die Seifen die gewünschte Konsistenz erhalten, zum anderen müssen sie tunlichst frei sein von mehrfach ungesättigten Fettsäuren, da letztere die Haltbarkeit der Seifen ungünstig beeinflussen. Diese Bedingungen erfüllen insbesondere die Talge, Palmfett und Palmkernfett, sowie einige nichttrocknende Oele vom Typus des Olivenöls. Die in größerer Menge und zu niedrigem Preis zur Verfügung stehenden Oele, wie Soyaöl, Sonnenblumenöl, Cottonöl, Leinöl und Maisöl haben den Charakter von trocknenden Oelen, d. h. sie enthalten neben geringen Mengen von gesättigten Säuren und Oelsäure überwiegend mehrfach ungesättigte Säuren (Linol- und Linolensäure) und müssen aus diesem Grunde vor der Spaltung gehärtet werden. Seltener wird erst gespalten und dann hydriert. Hier sei das Verfahren der Firma Henkel & Co.[1]) genannt, nach dem die raffinierten Rohöle zunächst der hydrolytischen Spaltung unterworfen, die gewonnenen Fettsäuren durch Destillation in Hochvakuum gereinigt und hierauf bis zu dem gewünschten Härtegrad katalytisch hydriert werden. Trotz dieser umständlichen Vorbehandlung, der getrennten hydrolytischen Spaltung und Hydrierung, hat sich heute die Verwendung gehärteter Fette in der Industrie in großem Maßstab eingeführt, besteht doch teilweise der Fettansatz für Kernseifen bereits aus 60% gehärteter Fettsäuren[2]).

[1]) E. P. 358 328 vom 11. 11. 1930.
[2]) Chem. Umschau, **36**, 226, (1929).

Es erschien eine wissenschaftlich und technisch reizvolle Aufgabe, die Härtung und Spaltung in einem Arbeitsgang zu vereinigen. Sie bestand darin, die Glyceride der trocknenden Oele in Fettsäuren und Glycerin zu zerlegen, und gleichzeitig eine Härtung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren bis zu einer gewissen Konsistenz herbeizuführen, wobei auf die Erzielung heller Fettsäuren und eines reinen Glycerinwassers besonderer Wert zu legen war. Diese Aufgabe fand ihre Lösung in der „Hydrierspaltung" von H. P. Kaufmann[3]), die auch bei Verwendung stark trocknender Oele Fettsäuren liefert, die ohne weitere Raffination für die Karbonatverseifung Verwendung finden können.

Das Verfahren bedeutet nicht nur eine wesentliche Vereinfachung der bisherigen Gewinnungsweisen durch Zusammenfassung der zwei verschiedenen Arbeitsgänge in einem einzigen, also Ersparnis an Zeit und Apparatur, sondern ist auch in wärmewirtschaftlicher Hinsicht vorteilhaft.

Die anfänglichen Aussichten für das Gelingen des Prozesses schienen nicht groß. Die Anwesenheit beträchtlicher Mengen Wasser und das bei der Spaltung gebildete Glycerin schaffen Verhältnisse, die — wie die Hydrierung im zweiphasischen System überhaupt — ganz andere sind, als man sie bei der üblichen Fetthärtung hat. Besonders zwei Umstände schienen die Möglichkeit der gleichzeitigen Hydrierung und Spaltung in Frage zu stellen: einmal wird Glycerin in der Literatur[4]) als Katalysatorgift bezeichnet, zum anderen wird häufig auf den schädlichen Einfluß des Wassers bei der Fetthärtung[5]) hingewiesen. Schon 1—2% Wasser sollen genügen, unter den Verhältnissen der Hydrierung beträchtliche Mengen Nickelseifen zu bilden, die einen unerwünschten Katalysatorverschleiß zur Folge haben und eine nochmalige Raffination des Endproduktes nötig machen würden. Somit hatte eine Hydrierung bei Anwesenheit von viel Wasser, wie es zur gleichzeitigen Spaltung notwendig ist, wenig Aussicht auf Erfolg.

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß weder eine Vergiftung des Katalysators durch Glycerinwasser, noch eine Auflösung des Nickels bei den Bedingungen der Hydrierspaltung — Gegenwart von Wasserstoff und Wasserdampf hoher Temperatur — eintritt. Bei genügend vorraffinierten Fetten konnten mehrere Hydrierspaltungen mit dem gleichen Katalysator ausgeführt werden.

---

[3]) D. R. P. Nr. 515 869; 524 737.
[4]) Sabatier „Die Katalyse in der organischen Chemie". Leipzig 1927.
[5]) Ubbelohde „Handb. der Oele u. Fette", Bd. IV, S. 309, Leipzig 1928.

Die geringsten Verunreinigungen sowohl der Fettsäuren sowie des Glycerinwassers treten bei der Spaltung mit reinem Wasser auf. Die reine Wasserpaltung stellt an sich ein altes Verfahren dar, denn bereits 1858 führte Milly diese Spaltung in Autoklaven durch. Aber zur technischen Verwendung konnte ein solches Verfahren damals noch nicht ausgebaut werden, da geeignete Apparate für den Großbetrieb nicht zur Verfügung standen. Nachdem jedoch durch moderne Verfahren die Hochdrucktechnik von dem Apparatebau zur großen Vollendung gebracht worden ist, dürfte die reine Wasserspaltung mit den bisherigen Verfahren, vor denen sie zweifellos große Vorteile besitzt, in Konkurrenz treten können. Somit bestand die Möglichkeit, als Grundlage der Hydrierspaltung die reine Wasserspaltung anzuwenden und auf einen, die Spaltung fördernden Beschleuniger zu verzichten. Damit ist neben der Vereinfachung infolge Fortfalls der Zersetzung gebildeter Seifen und Emulsionen eine Schonung des Katalysators und die Gewinnung eines salzfreien, reinen Glycerinwassers erreicht.

Ein besonderer Vorteil der Hydrierspaltung liegt in der Kompensation der bei dem Prozeß auftretenden Energien. Die bedeutende Wärme, die bei der Hydrierung als exothermer Reaktion auftritt, und die bei den gewöhnlichen Härtungsverfahren meist durch starke Kühlung der Apparaturen — um Ueberhitzung und Schädigung der Produkte zu vermeiden — unausgenutzt verloren geht, mußte bei der Hydrierspaltung dem schnelleren Ablauf des Spaltprozesses zugute kommen.

In den nachstehend beschriebenen Untersuchungen sollte der Prozeß der Hydrierspaltung wissenschaftlich genauer durchforscht werden. Insbesondere war die Aufgabe gestellt, die Wärmebilanz durch Ermittlung der Hydrier- und Spaltwärme aufzustellen. Weiterhin sollte der Verlauf der Härtung und Spaltung bei verschiedenen Oelen durch exakte Analyse der Zwischen- und Endprodukte ermittelt werden.

A. Bestimmung der Hydrierwärme bei der Härtung von Fetten.

I. Literaturübersicht.

Eine kurze Zusammenstellung über die wichtigsten Punkte der Fetthärtung soll vorangestellt werden.

Die moderne Fetthärtung fußt auf den grundlegenden Arbeiten von Sabâtier und Senderens[6]), die feststellten, daß Doppelbindungen organischer Verbindungen im Dampfstrom bei höherer Temperatur über fein verteilte und frisch reduzierte Metalle, wie Kupfer, Nickel, Kobalt, Platin, Palladium usw., mit Wasserstoff zusammengeleitet, abgesättigt werden.[7]) Unter den genannten Metallen ist besonders das Nickel zu solchen katalytischen Reaktionen befähigt. Es ist das Verdienst von W. Normann, dieses Sabatier'schen Verfahren auf die flüssigen Fette bezw. Fettsäuren übertragen zu haben.

Auf diesen Grundlagen sind in der Härtungstechnik vor allem drei Verfahren entwickelt worden, die sich durch die Art unterscheiden, wie die drei Komponenten — das feste Nickel, das flüssige Fett und der gasförmige Wasserstoff — miteinander zur Reaktion gebracht werden.

Nach Ubbelohde und Svanoe[8]) arbeiten diese drei Verfahren in folgender Weise:

1. Der Katalysator ist im Oel suspendiert und durch diese Suspension wird der Wasserstoff in Blasen hindurchgeleitet. (Normann'sches Verfahren).

2. Der Katalysator ist auf große Flächen verteilt, über die das Oel in dünner Schicht rieselt, während der Wasserstoff auf die Oberfläche einwirkt. (Erdmann'sches Verfahren).

---

[6]) Chem. Centr.-Bl. 1897, I, 801; 1897, II, 257; 1899, I, 1270; 1900, II, 167, 168, 312, 465. Ann. Chim. Physik. 1905, (8), IV, 319. Ber. **44,** 1984, (1911).

[7]) D. R. P. 139 457 (1907).

[8]) Svanoe, Inaug. Diss. Karlsruhe 1915, Zeitschr. für angew. Chemie, **32,** I, (1919) S. 257.

3. Der Katalysator ist im Oel suspendiert und diese Suspension wird in eine Wasserstoffatmosphäre eingespritzt. (Verfahren nach Wilbuschewitsch.)

Svanoe hat diese drei Verfahren in ihrer Wirkungsweise verglichen und die Abhängigkeit der Hydrierung von den verschiedenen Bedingungen geprüft. Er kommt zu folgenden Ergebnissen:

die Hydriergeschwindigkeit ist abhängig von der Temperatur und wächst mit der Temperatur. Am günstigsten sind die Temperaturen zwischen 120 und 200° C. Die Hydrierung ist abhängig von der Menge des Katalysators, dessen Wirksamkeit und vom Grade der Durchmischung. Je intensiver die Durchmischung, desto höher die Hydriergeschwindigkeit.

Ueber den Mechanismus der Nickelkatalyse und den Chemismus der Härtung sind zahlreiche Erörterungen angestellt worden.

Die vom Erfinder der Fetthärtung [9]) vertretene Ansicht, daß freies Metall als Katalysator zugegen sein muß, dürfte heute kaum noch auf Widerspruch stoßen. Die von E. Erdmann [10]) gemachte Hypothese, daß oxydische Substanzen ebenso wirksam seien (Nickelsuboxyd), dürfte auf patentrechtliche Gründe zurückgehen. Sie kann durch die Arbeiten von Wöhler [11]) als widerlegt betrachtet werden. Allerdings ist die Annahme, daß Sauerstoff bei der Hydrierung eine wesentliche Rolle spielt, später auch von anderen Forschern vertreten worden. Willstätter und Waldschmidt-Leitz [12]) machten am Beispiel des Platins eine Superoxyd-Hydrür-Verbindung für den Fortgang der Wasserstoffübertragung verantwortlich. Nach den experimentellen Befunden von Normann [13]), Skita [14]) und Kelber [15]) trifft diese Deutung für die Fetthärtung nicht zu. Mit Armstrong und Hilditsch [16]) kann angenommen werden, daß die ungesättigte Verbindung mit dem Katalysator zu einer Komplexverbindung zusammentritt, welche Wasserstoff anlagert und darauf unter Freiwerden von metallischem Nickel wieder zerfällt. Die Geschwindigkeit, mit der diese Vorgänge sich abspielen, soll die Hydrierge-

---

[9]) Normann, Chem. Zeit. **39,** 29/41, (1915). Ber. **55,** 2193, (1922).
[10]) Journ. prakt. Chemie, **87,** 425, (1913); **91,** 469, (1915).
[11]) Chem. Zeit. **44,** 758, (1920).
[12]) Ber. **54,** 113, (1921).
[13]) Ber. **55,** 2193, (1922).
[14]) Ber. **55,** 139, (1922).
[15]) Ber. **50,** 305, (1917).
[16]) Proc. Royal Soc. **98,** 27/40, (1920).

schwindigkeit bedingen, die ihrerseits linear mit dem Druck ansteigt.

Neuerdings geht das Bestreben der Härtungstechnik nicht dahin, sämtliche ungesättigten Bestandteile bis zu gesättigten Säuren abzusättigen. Man erstrebt vielmehr Produkte von schmalz- bis talgartiger Konsistenz, die natürlich auch chemisch diesen Stoffen möglichst ähnlich sein sollen. Es handelt sich also in erster Linie darum, die mehrfach ungesättigten Bestandteile aus den flüssigen Fetten abzusättigen, ohne daß hierbei größere Mengen völlig gesättigter Verbindungen entstehen. Diese Frage konnte nur durch ein eingehendes Studium des Reaktionsverlaufes bei der Fetthärtung geklärt werden.

Die Hydrierung verläuft im allgemeinen zu Anfang ziemlich rasch, läßt aber mit der Zeit mehr und mehr nach. Nach Untersuchungen von Ubbelohde und Nielsen[17]) beruht dieses Nachlassen der Hydrierungsgeschwindigkeit nicht auf verminderter Aktivität des Katalysators, sondern darauf, daß die bei fortgeschrittenem Reaktionsstadium noch vorhandenen ungesättigten Fettsäuren der Hydrierung schwerer zugänglich sind. Ubbelohde und Svanoe zeigten, daß die einzelnen ungesättigten Bestandteile der Fette mit verschiedener Geschwindigkeit abgesättigt werden.

Mit dem Chemismus der Hydrierung haben sich viele Forscher beschäftigt, insbesondere mit der Frage, in welcher Reihenfolge die Anlagerung von Wasserstoff an die verschiedenen ungesättigten Fettsäuren stattfindet und welchen Einfluß die Stellung der Doppelbindung in Molekül bei der Hydrierung von ungesättigten Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen ausübt. Da in der Praxis meist Rohmaterial verwandt wird, das aus Gemischen mehrerer ungesättigter Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen besteht, ist es schwer, festzustellen, welche der Säuren zuerst hydriert wird. Der Gedanke liegt nahe, daß die Reduktion bei derjenigen Säure einsetzen wird, welche die meisten Doppelbindungen enthält, doch gehen hier die Meinungen auseinander.

Nach Böme r[18]) verläuft bei der Oelsäure die Umwandlung in Stearinsäure langsamer, als bei der Linol- und Linolensäure, während nach Marcusson und Meyerheim[19]) die Hydrierung nicht ausgesprochen stufenweise in der Art verläuft, daß die am stärksten ungesättigten Fettsäuren zunächst vollständig reduziert werden, daß vielmehr ein Teil der stark ungesättigten Säuren auch dann noch unhydriert bleibt, wenn bereits die am wenig-

---

[17]) Diss. Nielsen, Karlsruhe 1920.

[18]) Zeitschr. für Nahrungs- und Genußmittel **24**, 108, (1912).

[19]) Zeitschr. für angew. Chemie **27**, 201, (1914).

sten ungesättigte Oelsäure zum großen Teil in Stearinsäure übergeführt ist.

Skita[20]) stellt fest, daß die Doppelbindung der Aldehyde und Ketone um so rascher hydriert werden, je näher sie der Carbonylgruppe stehen. Ueberträgt man diese Eigenschaft der Carbonylgruppe auf die Carboxylgruppe, so müßte man bei der Oelsäure, Linol- und Linolensäure die Hydrierung bei der 9—10 Doppelbindung gleichzeitig beginnen und erst nach deren Absättigung, d. h. nachdem die Oelsäure vollständig in Stearinsäure übergeführt ist, die weitere Hydrierung der restlichen Doppelbindungen der Linol- und Linolensäure einsetzen.

Svanoe nimmt eine stufenweise Reaktion an und zwar derart, daß die am meisten ungesättigte Säure in diesem Falle die Linolsäure, zuerst hydriert und dabei in eine isomere Oelsäure übergeführt und diese hierauf zu Stearinsäure reduziert wird. Bei ungesättigten Tranfettsäuren fand er, daß zunächst die höher ungesättigten Fettsäuren vom Wasserstoff angegriffen werden.

Moore, Richter und van Arsdel[21]) kommen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Geschwindigkeit der Umwandlung der Linolsäure in Oelsäure ist größer als die Hydriergeschwindigkeit der Oelsäure bei höherer Temperatur als bei niedriger.

2. Unter niedrigem Druck verläuft die Hydrierung selektiver als unter höherem.

3. Mit geringeren Mengen Katalysator findet bei der Reduktion eine stärkere Anreicherung von Oelsäure statt.

Ubbelohde[22]) fand, daß bei der Hydrierung des Baumwollsaatöls Linolsäure nicht zu Oelsäure, sondern zu Isoölsäure und weiter zu Stearinsäure reduziert wird. Die Hydriergeschwindigkeit von Isoölsäure zu Stearinsäure ist dabei wahrscheinlich viel geringer als die der Umwandlung der Linolsäure in Isoölsäure.

Thomas[23]) nimmt bei Gegenwart großer Mengen Katalysator eine unmittelbare Hydrierung der Linolsäure zu Stearinsäure an. Je nach den Bedingungen nimmt die Reaktion folgenden Verlauf:

Linolsäure . . . Stearinsäure,
Linolsäure . . . Oelsäure,
Linolsäure . . . Isoölsäure . . . Stearinsäure.

---

[20]) Ber. **45**, 3579, (1912).
[21]) Journ. Industr. Eng. Chemie. 451, (1917).
[22]) Zeitschr. f. angew. Chemie, (1919) 277.
[23]) Journ. Soc. Chem. Industr. 101 T (1920).

Hilditsch und Moore[24]) vertreten ebenfalls die Ansicht, daß, bei der Hydrierung von neutralen Oelen die Linolsäure direkt in Stearinsäure verwandelt wird.

Schestakoff und Kuptschinsky[25]) beobachten bei der Hydrierung eine Anreicherung von Oelsäure und zwar werden nach ihrer Ansicht bei Sonnenblumen-, Hanf- und Leinöl alle mehrfach ungesättigten Fettsäuren in Oelsäure umgewandelt, wenn die Jodzahl bis auf 54 gesunken ist. Beim Baumwollsaatöl ist das gleiche der Fall, wenn seine Jodzahl unter 30 sinkt.

Nach Koss[26]) wird eine Doppelbindung umso schwerer hydriert, je weiter sie von der Carboxylgruppe entfernt steht.

Kita, Mazume und Kino[27]) kommen zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Geschwindigkeit der Hydrierung der Oelsäure ist kleiner als die der Linol- und Linolensäure. Die beiden letzteren werden über Oelsäure in Stearinsäure übergeführt, wodurch eine Anreicherung von Oelsäure bedingt ist.

2. Die Hydrierung der Oelsäure setzt ein, wenn zu der ursprünglich vorhandenen Menge Oelsäure noch weitere 15% Oelsäure durch Hydrierung von Linolsäure hinzukommen.

3. Die Summe der Linol- bezw. Linolensäure, die in andere Säuren umgewandelt worden sind, und der Oelsäure des rohen Oels ist beinahe gleich der Menge Oelsäure des hydrierten Oels, oder die Menge der in andere Säuren übergegangene Linol- bezw. Linolensäure ist stets größer als die der neugebildeten Stearinsäure.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Hydrierung der mehrfach ungesättigten Säuren über Oelsäure bezw. Isoölsäure in Stearinsäure in folgender Weise verlaufen kann:

Linolensäure . . . Linolsäure . . . Oelsäure . . . Stearinsäure,

Linolensäure . . . Oelsäure . . . Stearinsäure,

Linolsäure . . . . Oelsäure . . . Stearinsäure.

4. Die Geschwindigkeit der Hydrierung der Linolsäure ist bei 170° größer als bei 140° und zwar nimmt die Menge der Linolsäure bei 170° mit der Zeit beinahe bis zu 5% ab, während bei 140° nach 4 Stunden noch 17,6% Linolsäure vorhanden waren.

---

[24]) Journ. Soc. Chem. Industr. 15 T (1923).
[25]) Zeitschr. f. deutsche Oel- und Fettind. (1922), 714.
[26]) Journ. Soc. Chem. Ind. 755 A, (1920).
[27]) Mem. Coll. Eng., Kyoto, III. (1924).

Im Gegensatz zur Linolsäure verläuft die Hydrierung der Oelsäure bei 140° schneller als bei 170°.

Weiter beobachteten die genannten Autoren, daß bei der Hydrierung die einmal gesunkene Jodzahl umgekehrt wieder stieg, obgleich sich der Schmelzpunkt der Produkte mit der Zeit erhöhte.

Aus den zitierten Versuchen läßt sich, zusammenfassend, der Schluß ziehen, daß die verschiedenen Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren gegenüber Wasserstoff eine verschiedene Affinität aufweisen. Vorwiegend scheint die 9—10 Doppelbindung durch Hinzutreten weiterer Doppelbindungen besonders reaktionsfähig zu werden. Die Unterschiede in der Aktivität der einzelnen Doppelbindungen gegenüber Wasserstoff müssen umso stärker hervortreten, je kleiner die Konzentration des angreifenden Wasserstoffs ist, also bei kleinen Wasserstoffdrucken und geringer Katalysatormenge. Diese Bedingungen ergeben sich aus den obengenannten Arbeiten und dürften in dem Verfahren von Normann verwirklicht sein, bei dem unter geeigneten Versuchsbedindungen eine nahezu selektive Hydrierung erzielt werden kann. Neuerliche Arbeiten von Watermann und Mitarbeitern[28]) über die Hydrierung von Leinöl bestätigen diese Ansicht. Ganz allgemein gesprochen erhält man eine selektive Hydrierung bei geringer Konzentration des wirksamen Wasserstoffes. Erhöht man die Wasserstoffkonzentration, etwa durch Zusatz größerer Mengen Katalysators oder durch Erhöhung des Druckes, so treten die Aktivitätsunterschiede der einzelnen Doppelbindungen weit weniger hervor. Es werden dann die mehrfach ungesättigten Säuren nicht ausschließlich zu einfach ungesättigten reduziert, sondern die einzelnen Doppelbindungen werden im Maße ihrer relativen Häufigkeit abgesättigt. Diese Annahme erklärt auch in sehr einfacher Weise, warum ein geringer Prozentsatz von Linolsäure bei Anwesenheit großer Mengen Oelsäure nur schwierig entfernt werden kann, ohne daß dabei der Anteil an gesättigten Fettsäuren steigt. In diesem Zusammenhang sei auf die Befunde von Watermann[29]) bei der Hydrierung von Soyaöl unter Drucken von 120 bis 140 Atmosphären hingewiesen.

Einen erstmals quantitativ untersuchten Fall einer nahezu selektiven Hydrierung beschreiben H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt[30]). Durch gleichzeitige Bestimmung von Jodzahl und Rhodanzahl von in bestimmten Zeitabständen gezogenen Proben einer technischen Hydrierung konnte der Ge-

---

[28]) Rec. Trav. Chim. Pays. Bas, **T 50**, 679—80, 793, (1931).
[29]) L. c.
[30]) Ber. **60**, 50 (1927).

halt dieser Proben an Glyceriden der Linolsäure, Oelsäure und gesättigter Säuren mit einer bis dahin noch nicht erreichten Genauigkeit bestimmt werden. Bei der Rhodanometrie wird die normale 9—10 Oelsäure zusammen mit den sogenannten „Isosäuren" erfaßt. Diese spielen bei der Hydrierung eine große Rolle, da sie teilweise einen höheren Schmelzpunkt haben und schon allein die „Härtung" verursachen können. Die einfachste Annahme für die Entstehung der 12—13 Isoölsäure ist die, daß die 9—10 Doppelbindung der Linolsäure leichter abgesättigt wird als die 12—13 Doppelbindung. Im weiteren Verlauf der Hydrierung kann nach den Arbeiten von Tütümnikow und Cholodowskoja[31]) eine Verschiebung der 12—13 Doppelbindung in die 9—10 Stellung stattfinden.

Mit den Mengen der gebildeten Isoölsäuren im Verhältnis zu dem Gehalt an ursprünglich vorhandener Linolsäure befassen sich die Arbeiten von Ueno und Yu M. Ma[32]) und Mazume[33]).

Im vorliegenden Zusammenhang ist es vor allen Dingen von Interesse, ob in dem Verhalten der verschiedenen Doppelbindungen gegenüber Wasserstoff derart große Affinitätsunterschiede vorhanden sind, daß sie bei der experimentellen Bestimmung der Hydrierwärme zum Ausdruck kommt.

II. Versuche zur Ermittlung der Hydrierwärme der Fette.

1. Vorbetrachtung.

Daß bei der Hydrierung der Fette beträchtliche Wärmemengen frei werden, ist in der Praxis der Fetthärtung seit langem bekannt. Man trägt diesem Umstand Rechnung, indem man die Härtungsapparatur mit Kühleinrichtungen versieht, um eine Schädigung der Produkte durch Ueberhitzung zu vermeiden. Ueber den Grad der auftretenden Erwärmung liegen bestimmte Angaben in der Literatur nicht vor. Besonders im Hinblick auf den Prozeß der Hydrierspaltung erschien es lohnend, die Wärmetönung der Fetthärtung unter besonderer Berücksichtigung der in der Technik verwendeten Oele aufzustellen.

---

[31]) Oel- und Fettindustrie Nr. 5, 53—61, (1929).
[32]) Journ. Oil Fat Ind. **5**, 348—51.
[33]) Journ. Soc. Chem. Ind., Japan **31**, 111B—12B.

2. Indirekte Verfahren zur Ermittlung der Hydrierwärme von Fetten.

a) Bestimmung der Hydrierwärme aus den Verbrennungswärmen.

Reagieren zwei Stoffe, die ungesättigten Fettsäuren (A) und der molekulare Wasserstoff (B) miteinander unter Bildung eines dritten Stoffes, der gesättigten Fettsäuren (C) unter Bildung oder Bindung der Wärmemenge (Q), so gilt folgendes einfache Reaktionsschema:

$$\text{I.)} \quad A + B = C + Q$$

Häufig läßt sich die Größe Q experimentell bestimmen. Bereitet diese Aufgabe aber Schwierigkeiten, so wendet man, vor allem in der organischen Chemie, eine indirekte Bestimmung an. Man führt die Stoffe A, B, C in identische Zustände über; — diese Ueberführung geschieht durch eine vollständige Verbrennung der in Frage kommenden Stoffe A, B, C in der Berthelot-Mahler' schen Bombe. Aus den experimentell ermittelten Verbrennungswärmen wird nach dem Gesetz der konstanten Wärmesummen von Hesz die endgültige Wärmetönung des Prozesses berechnet.

Wenn wir die molekulare Verbrennungswärme des Stoffes A (ungesättigte Fettsäuren) mit Q_A, die des Stoffes B (Wasserstoff) mit Q_B und die des Reaktionsproduktes C (gesättigte Fettsäuren) mit Q_C bezeichnen, so ergibt sich

$$\text{II.)} \quad Q = Q_A + Q_B - Q_C$$

Nach dieser Gleichung sollen auf Grund der in der Literatur gegebenen Werte der Verbrennungswärmen die Hydrierwärme einiger Fettsäuren berechnet werden.

Unter Zugrundelegung der molekularen Verbrennungswärmen von Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ $Q_A = 2684{,}5$ k cal, der Bildungswärme des Wassers $Q^B = 68{,}4$ k cal und der molekularen Verbrennungswärme von Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ $Q_C = 2714{,}5$ k cal berechnet sich:

$$\begin{aligned} Q_A &= 2684{,}5 \text{ k cal} \\ Q_B &= \quad 68{,}4 \quad . \quad . \\ \hline Q_A + Q_B &= 2752{,}9 \text{ k cal} \\ - Q_C &= 2714{,}5 \quad . \quad . \\ \hline Q &= \quad 38{,}4 \text{ k cal} \end{aligned}$$

Bei der Absättigung der Doppelbindung der Oelsäure mit Wasserstoff unter Bildung der Stearinsäure wird also eine Wärmemenge von 38,4 k cal. frei.

Für die Hydrierung der Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$ zur Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ berechnet sich unter den gleichen Voraussetzungen

$$\begin{aligned} Q_A &= 3293{,}4 \text{ k cal} \\ Q_B &= \quad 68{,}4 \text{ „ „} \\ \hline Q_A + Q_B &= 3361{,}8 \text{ k cal} \\ - Q_C &= 3341{,}7 \text{ „ „} \\ \hline Q &= \quad 20{,}1 \text{ k cal} \end{aligned}$$

Für die Hydrierung der Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ zur Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$:

$$\begin{aligned} Q_A &= 3300{,}5 \text{ k cal} \\ Q_B &= \quad 68{,}4 \text{ „ „} \\ \hline Q_A + Q_B &= 3368{,}9 \text{ k cal} \\ - Q_C &= 3341{,}4 \text{ „ „} \\ \hline Q &= \quad 27{,}2 \text{ k cal} \end{aligned}$$

Für die Reduktion der zweifach ungesättigten Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ ergibt sich eine Wärmetönung von insgesamt:

$$\begin{aligned} Q_A &= 3258{,}2 \text{ k cal} \\ Q_B &= \quad 136{,}8 \text{ „ „} \\ \hline Q_A + Q_B &= 3395{,}0 \text{ k cal} \\ - Q_C &= 3341{,}7 \text{ „ „} \\ \hline Q &= \quad 53{,}3 \text{ k cal} \end{aligned}$$

d. h. für eine Doppelbindung 26,65 k cal.

Zum weiteren Vergleich sollen die Verbrennungswärmen für Zimtsäure und Allozimtsäure gebracht werden, wie sie sich aus den Verbrennungswärmen dieser Stoffe und der Verbrennungswärme der gebildeten Hydrozimtsäure berechnen. Dieses Beispiel interessiert besonders deshalb, weil es sich hierbei um gut kristallisierte Stoffe handelt, die in genügender Reinheit dargestellt werden können. Die Untersuchungen wurden von R. Störmer[34]) in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt. Im Hinblick auf die Präzision, mit der diese Bestimmungen ausgeführt wurden, dürften auch die daraus abgeleiteten Werte für die Verbrennungswärme nur unwesentlich von den wahren Werten abweichen.

Die Verbrennungswärmen von Zimtsäure und Allozimtsäure, die mit 1041 und 1047 k cal pro Mol bestimmt wurden, unterscheiden sich um nur 6 k cal, also um weniger als 0,6%,

[34]) Ber. **46**, 267, (1913).

während die daraus berechneten Hydrierwärmen von Zimtsäure mit 24 k cal und die von Allozimtsäure mit 30 k cal um nahezu 20% divergieren.

Um weitere Anhaltspunkte für die Größe der bei der Absättigung von Doppelbindungen mit Wasserstoff auftretenden Wärmetönungen zu erhalten, wurden auch die bei der Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu gesättigten Kohlenwasserstoffen auftretenden Wärmetönungen, wie sie sich aus den Verbrennungswärmen berechnen, in den Kreis der Betrachtung gezogen, soweit verwertbare Angaben sich in der Literatur fanden. Für die Hydrierung von Isobutylen zu Isobutan berechnet sich eine Wärmetönung von 30,8 k cal. pro Mol, für die Hydrierung von Hexylen zu Hexan eine solche von 30,4 k cal.

Zusammenfassend kann geschlossen werden, daß die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen vom übrigen Rest nicht wesentlich abhängig ist und in der Größenordnung 20—30 k cal. liegt. Daß Konstitutionsverschiedenheiten auf die Affinitätsgrößen von Einfluß sein können, geht aus dem Beispiel von Zimtsäure und Allozimtsäure klar hervor und auch an dem Beispiel der isomeren Fettsäuren sind derartige Unterschiede angedeutet, obwohl die dort angegebenen Werte mit größter Vorsicht aufgenommen werden müssen. Die Aufgabe, wirklich chemisch reine und einheitliche Fettsäuren darzustellen, ist bei weitem schwieriger als man früher annahm. Erst die Verfeinerung der analytischen Methoden auf dem Fettgebiet hat uns die Erkenntnis gebracht, daß es, sofern bisher überhaupt möglich, langwieriger und zeitraubender Manipulationen bedarf, diese Stoffe chemisch rein darzustellen. Da es in den letzten Jahren Bertram[35]) gelungen ist, aus Olivenöl eine chemisch reine Oelsäure darzustellen, wurde versucht, die Verbrennungswärme derselben zu ermitteln, unter gleichzeitiger Neubestimmung der Verbrennungswärme reinster Stearinsäure. Die Verbrennung wurde in einer Berthelot-Mahler'schen Bombe in bekannter Anordnung durchgeführt. Für Stearinsäure wurde eine spezifische Verbrennungswärme von 9490 k cal ermittelt, die sich mit denen von Stohmann[36]) (9532 k cal für Stearinsäure und 9495 k cal. für Oelsäure) in Uebereinstimmung befinden; für Oelsäure ein Wert von 9432 k cal. Die daraus berechneten molekularen Verbrennungswärmen betragen für Stearinsäure 2698 k cal, für Oelsäure 2663 k cal. Für die Hydrierung von Oelsäure zu Stearinsäure berechnet sich hiernach eine Wärmetönung von 35 k cal pro Mol.

---

[35]) Zeitschr. Dtsch. Oel- und Fettind. **45**, 733—36 (1925).
[36]) Ber. Leipzig **45**, 621, (1893).

Obwohl jeder Wert durch Mittelung von 10—20 Einzelbestimmungen erhalten ist, erschienen die gefundenen Endergebnisse wegen der Unzulänglichkeit der zur Verfügung stehenden Apparatur doch nicht sicher genug, um auf diese Weise die bei der Hydrierung auftretende Wärmetönung zu ermitteln, sodaß von einer Fortsetzung der Versuche in dieser Richtung abgesehen wurde.

b) Berechnung der Hydrierwärme aus den Bindungsenergien nach Fajans[37]).

Fajans errechnete die Energie die Atomverbindungen im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Er kam zu dem Ergebnis, daß die Bindungsenergie zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Diamanten und in aliphatischen Verbindungen praktisch gleich ist. Unter Hinzunahme der Verbrennungswärme und Sublimationswärme des Diamanten und der Verbrennungs- und Dissoziationswärme des Wasserstoffs wurden des weiteren die Bindungsenergien zwischen zwei- und dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen, sowie Kohlenstoff- und Wasserstoffatom berechnet. Die Bildungswärme einer Bindung ist dem absoluten Betrage nach gleich, dem Vorzeichen nach entgegengesetzt der Energie, die zur Spaltung der Bindung verwandt werden muß.

Den Gedankengängen von K. F a j a n s folgend, kann man die bei der Hydrierung einer Doppelbindung auftretenden Wärmetönung wie folgt berechnen:

Die Trennungsarbeit für C=C beträgt 118 k cal
Die Trennungsarbeit für H—H beträgt 90 k cal
Die Bindungsenergie für C—C beträgt 70 k cal
Die Bindungsenergie für C—H beträgt 87 k cal

Um die doppelte C=C Bindung in die einfache C—C Bindung überzuführen, sind — (118—70) — 48 k cal notwendig. Die Trennung der H_2 Molekel in die H-Atome erfordert 90 k cal., die aufzuwendende Arbeit beträgt also insgesamt — (48+90) — 138 k cal, während die bei Bildung zweier C—H Bindungen freiwerdende Bildungsenergie — (2 · 87) — 174 k cal beträgt. Für den Vorgang der Hydrierung einer Doppelbindung ergibt sich somit eine p o s i t i v e W ä r m e t ö n u n g von

$$174—138 = 86 \text{ k cal.}$$

Dieser Wert erscheint nach den vorstehenden Betrachtungen als etwas zu hoch, denn einzig und allein für die Hydrierung von Aethylen zu Aethan läßt sich eine Wärmetönung von etwa

---

[37]) Ber. **53**, 643, (1920).

42 k cal. voraussehen, während für alle übrigen Stoffe eine solche von etwa 20—30 k cal am wahrscheinlichsten erscheint, und der für die Hydrierung von Oelsäure zu Stearinsäure errechnete Wert von 35 k cal durch nicht genügende Reinheit der Stoffe bedingt sein dürfte.

Wenn auch die obenstehenden Berechnungen nur grobe Näherungswerte darstellen, so steht doch außer Zweifel, daß man bei der Hydrierung von Fetten mit einer Wärmetönung von 20—30 k cal pro Mol angelagerten Wasserstoffs rechnen muß. Ermittelt man den bei der Härtung von Fetten erzielten Sättigungsgrad mit Hilfe der Jodzahl, so bedeutet dieses Ergebnis, daß bei einer Jodzahlabnahme von etwa 90 (je nach dem Molekulargewicht des zu hydrierenden Stoffes) eine Wärmetönung von 20—30 k cal pro Mol Fettsäure entspricht. Für eine Jodzahlabnahme von etwa 180 — wie wir sie z. B. bei völliger Hydrierung von Leinöl haben — entspricht dieses einer Wärmetönung von ungefähr von 40—60 k cal pro Mol Fettsäure. Bei Annahme eines mittleren Molekulargewichtes von 280 und einer mittleren spezifischen Wärme von 0,60 in dem für die Hydrierung in Frage kommenden Temperaturbereich, würde in den genannten Fällen die durch Hydrierung entwickelte Wärme also hinreichen, die Temperatur der Charge um 120—180° bezw. 240—360° zu erhöhen, wenn nicht für genügende Kühlung während des Prozesses gesorgt wird.

3. Direkte Bestimmung der Hydrierwärme von Fetten.

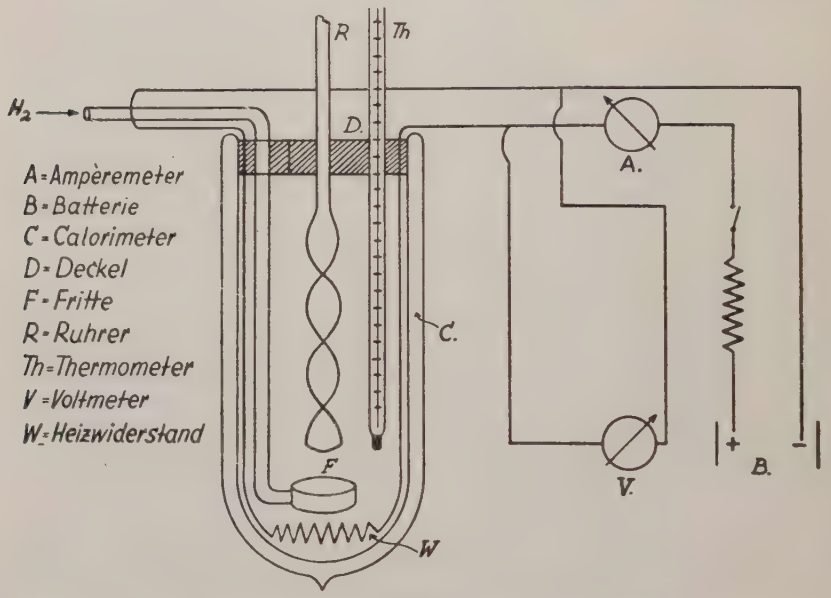
a) Apparatur.

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden in einem Calorimeter durchgeführt und zwar in möglichster Anpassung an die in der Technik obwaltenden Umstände. Die Anordnung war so einfach wie möglich und unterschied sich in dieser Beziehung naturgemäß erheblich von modernen calorimetrischen Apparaturen. Für die vorliegenden Untersuchungen, bei denen es galt, für die Technik brauchbare Unterlagen der Hydrierspaltung zu schaffen, erschien die gewählte Anordnung ausreichend, wenn man die auftretenden Fehler durch Kontrollversuche und Korrekturrechnungen eliminierte.

Die Versuchsanordnung ist auf Seite 16 schematisch dargestellt.

Als Calorimeter diente ein oben mit Deckel verschlossenes, versilbertes Dewar'sches Gefäß von etwa 300 ccm Fassungsvermögen, das gegen Schwankungen der Außentemperatur nochmals wärme-isoliert in ein größeres Gefäß eingebaut war. Durch den Deckel führte ein Schraubenrührer, der mit einer konstanten Tourenzahl von 3000 Umdrehungen pro Minute während des gan-

zen Versuches lief. Der Wasserstoff wurde durch eine Jenaer Gasfritte eingeleitet. Gleichzeitig trug letztere die elektrische Heizeinrichtung. Der Strom wurde der Hausakkumulatorenbatterie entnommen; die Stromstärke mit einem Präzisionsampèremeter



gemessen. Das eingezeichnete Voltmeter diente lediglich zur Kontrolle der konstanten Spannung.

Die Versuche wurden bei Temperaturen zwischen 130 und 200° Celsius ausgeführt. Zur Temperaturmessung diente ein in ⅕° geteiltes Normalthermometer, das bei der gewählten Beobachtung durch ein Fernrohr noch bequem auf ± 0,02° abzulesen gestattete. Die Ablesungen wurden in Abständen von 30 oder 60 Sekunden vorgenommen; die Zeitkontrolle erfolgte durch Stoppuhr.

b) Vorarbeiten.

α) Raffination der Ausgangsmaterialien.

Zur Untersuchung gelangten Oelsäure, Ricinusöl, Erdnußöl und Soyaöl. Auf eine sorgfältigste Vorreinigung der Oele mußte Wert gelegt werden, da der verwendete Palladium-Kohle-Katalysator gegen Gifte besonders empfindlich ist.

Das für die Härtung bereits vorgereinigte Soya- und Erdnußöl der Firma Thörl A. G., Harburg, wurde einer nochmaligen

Behandlung mit Bleicherde unterworfen. Das verwendete Ricinusöl (D. A. B. 6) war ohne weitere Vorbehandlung zur Hydrierung geeignet. Eine besondere Reinigung erforderte die als D. A. B. Ware bezogene Oelsäure. Nach der Raffination mit 10% Bleicherde bei 80° C. wurde sie zwecks weiterer Reinigung der Destillation bei 2 mm Druck in einer Glasschliffapparatur unter Vermeidung jeglicher Gummiverbindungen unterworfen. Das erhaltene Produkt war praktisch farblos und kristallisierte etwas unter Zimmertemperatur zu einer rein weißen festen Masse. Wenn es sich hierbei auch nicht um chemisch-reine Oelsäure handelte, so genügte das Material doch für die vorliegenden Zwecke.

Als Wasserstoff stand komprimierter Elektrolytwasserstoff zur Verfügung, der einer weiteren Reinigung nicht bedurfte. Anfänglich wurde versucht, mit Wasserstoff, der nach dem Messerschmidt-Linde-Verfahren erhalten war, zu arbeiten. Zufolge der bei der Hydierung auftretenden Schwierigkeiten mußte jedoch von einer weiteren Verwendung abgesehen werden. Der aus der Bombe entnommene Wasserstoff wurde mit Calciumchlorid und Aetzkali getrocknet, passierte hierauf ein Rotameter und trat dann durch die Schott'sche Gasfritte in das Reaktionsgemisch ein. Kautschukverbindungen wurden dabei tunlichst vermieden.

β) Bereitung des Katalysators.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete die Herstellung eines hochaktiven Katalysators. Von vornherein erschien der Palladium-Kohle-Katalysator nach Mannich[38]) für den vorliegenden Zweck am geeignetsten. Nach Mannich schüttelt man 5 g reinste, ausgeglühte Tierkohle 10—15 Minuten mit 25 ccm einer 0,2—0,6%igen wässerigen Lösung von Palladiumchlorür unter Einleiten von Wasserstoff, nutscht das Adsorbat ab, wäscht es mit Wasser aus, trocknet über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum und zieht dann Wasserstoff ein, sodaß sich der Katalysator belädt.

Nach dieser Vorschrift wurden unter Verwendung von Tierkohle-Merck, garantiert rein pro analysi, zahlreiche Katalysatoren hergestellt. Jedoch nur in drei bis vier Fällen von etwa 50 Versuchen gelang es, einen einwandfreien aktiven Katalysator zu erhalten. Ich prüfte deshalb die verwendete Tierkohle auf Reinheit und stellte einen erheblichen Eisen- und Schwefelgehalt fest. Um das Eisen zu entfernen, wurde die Kohle 5—6 mal bis zum Verschwinden der Eisenreaktion mit Kaliumrhodanid mit reiner Salzsäure ausgekocht und hierauf bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser gekocht und gewaschen. Jedoch auch

[38]) Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **Bd. 26,** S. 36, (1916).

eine derartig behandelte Kohle lieferte nur in einigen Fällen einen brauchbaren Katalysator. Dagegen konnte bei den Hydrierversuchen ein Entweichen von Salzsäuren — obwohl bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen worden war — und deutliche Spuren von Schwefelwasserstoff festgestellt werden. Damit war die Erklärung für die zahlreiche Mißerfolge gegeben, da bereits Salzsäure und im höchsten Maße Schwefelwasserstoff als Katalysatorgifte bekannt sind.

Die Herstellung des Katalysators mußte nach diesen Befunden, um weitere Fehlschläge zu vermeiden, entsprechend abgeändert werden. Ich ging dehalb wie folgt vor:

Die Kohle wurde bis zum Verschwinden der Eisenreaktion mit reiner Salzsäure behandelt und hierauf gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Nachdem die größte Menge des Wassers durch Trocknen entfernt war, wurde sie im bedeckten Tiegel im Frerichs-Ofen bis zur Gelbglut erhitzt. Sofort nach dem Erkalten wurde die gerade für einen Versuch notwendige Menge von 6—8 g abgewogen, mit destilliertem Wasser angeschwemmt, Palladiumchlorürlösung zugegeben und das Palladium unter Einleiten von Wasserstoff während 15—20 Minuten an die Kohle adsorbiert, anschließend auf der Nutsche abgesaugt, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und auf der elektrischen Heizplatte in einer Porzellanschale getrocknet. Um die restlichen Spuren von Feuchtigkeit und Chlorwasserstoff, die stets bei dem Erhitzen auftraten, vollständig zu beseitigen, brachte man den Katalysator in ein 100 ccm Normalschliffkölbchen nach Greiner und Friedrichs, dessen Schliffstopfen mit Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr versehen war. Durch vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme im Wasserstoffstrom unter dauerndem Bewegen des Kölbchens konnten die stets auftretenden Dämpfe von Wasser und Chlorwasserstoff völlig vertrieben werden. Nachfolgendes Erkaltenlassen im Wasserstoffstrom mit anschließendem Ueberleiten von Kohlendioxyd gewährleisteten einen in seiner Beschaffenheit stets gleichmäßigen Katalysator hoher Aktivität. (Entnimmt man die Kohlensäure aus einem Kipp'schen Apparat, so ist eine Prüfung des Gases auf Schwefelwasserstoff unerläßlich, da hier eine neuerliche Vergiftung des Katalysators eintreten kann). Unmittelbar anschließend wurde der Katalysator in die abgewogene Menge Versuchsmaterial eingerührt.

Die letztgenannte Reduktion im Kölbchen, die nicht mehr als 20—30 Minuten in Anspruch nimmt, erspart das tagelange Trocknen über Phosphorpentoxyd wie es sonst vorgeschrieben wird, ohne daß durch die Operation die Qualität des Katalysators

nachteilig beeinflußt wird. Von besonderer Bedeutung scheint nach meinen Versuchen das Ausglühen der Kohle unmittelbar vor Ansetzen des Versuches zu sein, denn gerade im chemischen Laboratorium, wo viel mit Schwefelwasserstoff und anderen vergiftenden Gasen gearbeitet wird, läßt sich eine Adsorption dieser Stoffe bei der hohen Aktivität der Kohle auch bei kurzer Lagerdauer oft nicht vermeiden.

c) *Eichung der Apparatur.*

Um die Wärmetönung einer Reaktion, die sich innerhalb eines Calorimeters abspielt, ermitteln zu können, müssen die thermischen Eigenschaften der reagierenden und resultierenden Stoffe, sowie der Apparatur bekannt sein oder ermittelt werden. Die erste Aufgabe besteht in der Bestimmung des Wasserwertes der Versuchsanordnung, d. h. der Gesamtwärmekapazität der Apparatur.

Besitzt ein Körper vom Gewicht m g die spezifische Wärme c, so sind m·c cal notwendig, um ihn um 1° C zu erwärmen, d. h. er ist m. c. g Wasser thermisch äquivalent. Der Wasserwert einer Apparatur ist also Σ m . c, d. h. der Summe aller Produkte aus Masse und spezifischer Wärme der einzelnen Teile der Apparatur, die an der Erwärmung teilnehmen. Bei bekannter Masse und bekannter spezifischer Wärme aller Komponenten kann er additiv aus diesen berechnet werden. Da man jedoch in den wenigsten Fällen das Maß, in welchem die einzelnen Teile an der Erwärmung teilnehmen, kennt, so muß dieser Wasserwert durch das Experiment bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte der Wasserwert der calorimetrischen Anordnung durch elektrische Eichung ermittelt werden. Als Eichsubstanzen dienten reinstes Benzol und reinstes Tokuol, deren spezifische Wärme von Williams und Daniels[39]) unlängst sehr exakt bestimmt worden sind. Nachstehende Tabelle Nr. 1 und Kurventafel Nr. 1 sind dieser Arbeit entnommen und geben die spezifische Wärme von Benzol vom Siedepunkt 80,15—80,24° und dem Brechungsindex $n^D\ 25 = 1{,}4975$ und von Toluol vom Siedepunkt 110,50 — 110,60°, und dem Brechungsindex $n^D\ 25 = 1{,}49735$ wieder.

---

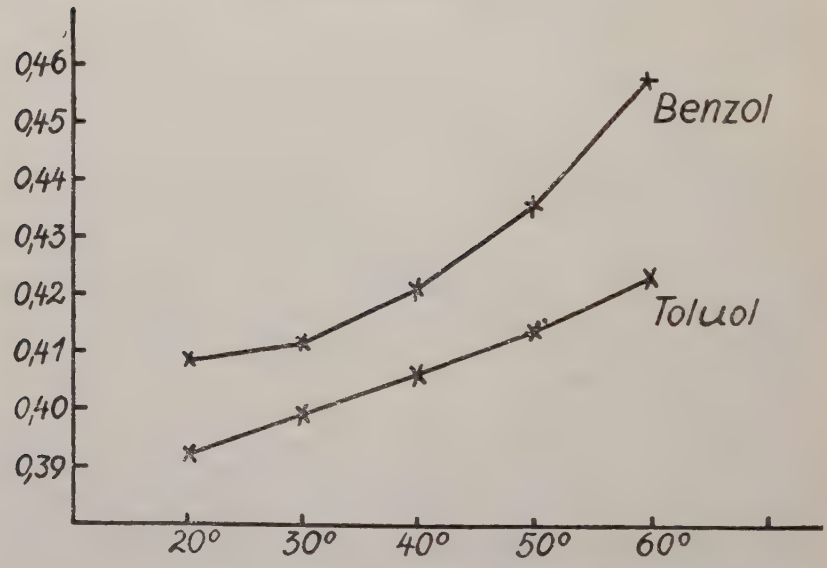
[39]) Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 903, 1569, (1924); **47**, 1490, (1925).

Tabelle Nr. 1.

Spezifische Wärmen von Benzol und Toluol.

Temperatur	Spezifische Wärmen	
	Benzol	Toluol
20°	0,4076	0,3920
30°	0,4115	0,3992
40°	0,4210	0,4065
50°	0,4357	0,4145
60°	0,4575	0,4232

Kurventafel Nr. 1.



Für die Bestimmung des Wasserwertes wurde die Apparatur in der gleichen Weise zusammengestellt, wie sie später für die Hydrierung Verwendung fand. Der Widerstand des Konstantanheizkörpers, dessen Temperaturkoeffizient innerhalb des auftretenden Temperaturintervalls als konstant angesehen werden kann, war mit 23,35 Ohm zuvor ermittelt worden. Es wurden nun in das Calorimeter verschiedene Mengen Benzol bezw. Toluol eingewogen, hierauf die elektrischen Verbindungen hergestellt, bestimmte Zeiten geheizt und in üblicher Weise die Temperaturerhöhung bestimmt. Zur Ermittlung der wahren Temperatur-

erhöhung fand die Methode nach Roth[40]) Anwendung. Die Stromstärke wurde hierbei mit einem Präzisionsampèremeter von Hartmann und Braun gemessen. Die Versuchsfehler der einzelnen Bestimmungen wurden durch Variation der Stromstärke zwischen 0,3 und 0,9 Amp. und der Heizdauer zwischen 30 und 180 Sekunden sowie der Versuchstemperatur zwischen 20 und 40° auf ein Mindestmaß zurückgeführt. Unter Zugrundelegung der von Williams und Daniels gegebenen Werte der spezifischen Wärme von Benzol und Toluol berechnete sich in bester Uebereinstimmung ein Wasserwert Versuchsapparatur von

$$28{,}6 \pm 0{,}1 \text{ k cal.}$$

Nach Festlegung des Wasserwertes war es erforderlich, die spezifischen Wärmen der Ausgangs- und Endprodukte des Hydrierungsprozesses zu ermitteln, da Literaturangaben über diese Konstanten nicht vorhanden sind, abgesehen davon, daß bei der wechselnden Zusammensetzung der technischen Fette und Oele an anderem Material ermittelte Zahlen nicht verwertet werden könnten.

Da sich die Versuchsdurchführung bei höherer Temperatur etwas anders gestaltet als die übliche Ausführung, soll sie nachstehend beschrieben werden.

d) Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmen von Stearinsäure, Oelsäure, Ricinus-, Erdnuß- und Soyaöl.

α) Versuchsbeschreibung.

Eine bestimmte Menge (e) des Untersuchungsmaterials wurde in das Calorimeter genau eingewogen, hierauf das Gefäß in den großen Behälter gebracht, das Wasserstoffeinleitungsrohr und der Heizkörper eingeführt, der Deckel mit dem Rührer aufgesetzt und letzterer justiert. Nach Anschluß des Heizwiderstandes an die Stromquelle wurde zunächst bei voller Rührung auf etwa 150° C erwärmt und die Temperatur einige Zeit konstant gehalten. Nach dem Ausschalten des Stromes ließ man die Temperatur abfallen und beobachtete von etwa 10° oberhalb der Temperatur des Versuchsbeginns ab den Temperaturabfall in Abständen von 60 Sekunden. Hatte man auf diese Weise den Gang der Vorperiode ermittelt, so wurde eine bestimmte Zeit geheizt und der Temperaturanstieg verfolgt. Der nach Ausschalten des Stromes folgende Abfall lieferte den Gang der Nachperiode.

Bei dem in Tabelle Nr. 2 wiedergegebenen Versuch Nr. 1 wurde zunächst der Temperaturabfall von 135—120,4° von Minute

---

[40]) Annalen **373,** 253, (1910); **407,** 113, (1914).

zu Minute beobachtet. Die Zeitintervalle sind in der ersten, die abgelesenen Temperaturen in der zweiten Spalte verzeichnet; die pro Minute auftretende Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ ist in der dritten Spalte vermerkt. In der vierten Rubrik ist die Stromstärke eingetragen, mit der die jeweilige Heizung erfolgte. Nach der elften Minute wurde genau zwei Minuten mit 1,63 Amp. geheizt. Es folgte von der 14. bis 22. Minute die Ermittlung des Ganges der Nachperiode, welche gleichzeitig die Vorperiode für den nächsten Versuch (d. h. innerhalb des gesamten Versuchs) darstellte. In der gleichen Weise wurden weitere Bestimmungen angeschlossen. Die Versuchsdurchführung ist aus der dazugehörigen Kurventafel Nr. 2, die als Temperatur-Zeit-Diagramm gezeichnet wurde, klar ersichtlich.

Tabelle Nr. 2

Versuch Nr. 1

Bestimmung der mittleren spez. Wärmen von Oelsäure.
Einwage: 201 g; Temperaturbereich: 120—190° C

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
0	135,00	—	—
1	133,25	1,75	—
2	131,65	1,60	—
3	130,10	1,55	—
4	128,70	1,40	—
5	127,40	1,30	—
6	126,10	1,30	—
7	124,90	1,20	—
8	123,70	1,20	—
9	122,55	1,15	—
10	121,45	1,05	—
11	120,40	1,05	—
12	125,25	4,85	1,63
13	130,40	5,15	1,63
14	129,30	1,10	—
15	128,05	1,25	—
16	126,85	1,20	—
17	125,70	1,15	—
18	124,65	1,05	—
19	123,60	1,05	—
20	122,60	1,00	—
21	121,60	1,00	—
22	120,60	1,00	—

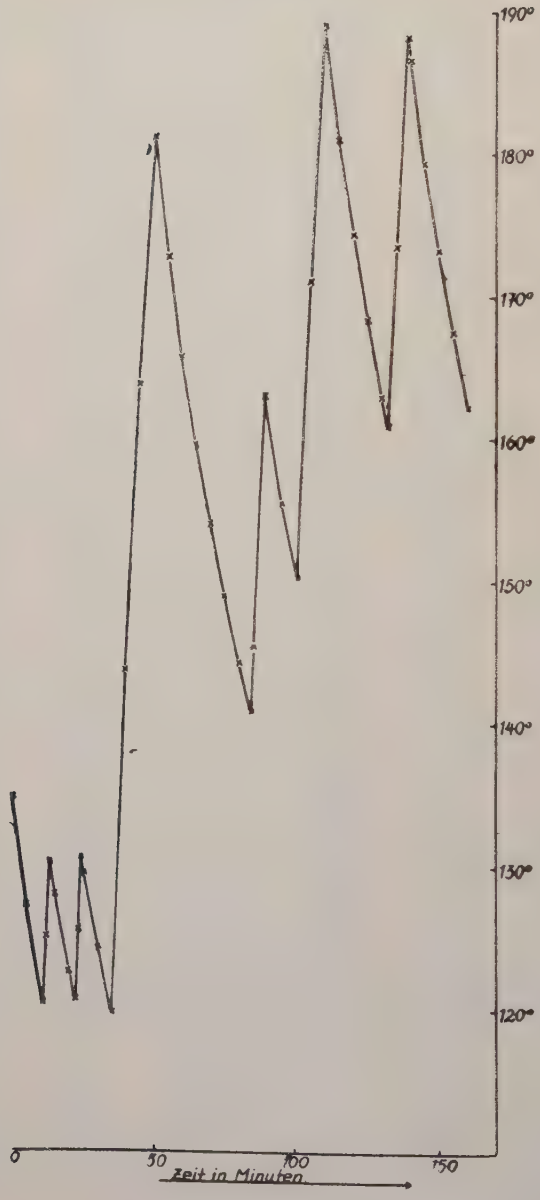
Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp.
23	125,60	5,00	1,62
24	130,65	5,05	1,62
25	129,65	1,00	—
26	128,50	1,15	—
27	127,40	1,10	—
28	126,30	1,10	—
29	125,30	1,00	—
30	124,30	1,00	—
31	123,35	0,95	—
32	122,40	0,95	—
33	121,50	0,90	—
34	120,60	0,90	—
35	119,70	0,90	—
36	124,80	5,10	1,607
37	129,80	5,10	1,607
38	134.80	4,90	1,607
39	139,45	4,65	1,607
40	144,00	4,55	1,607
41	148,30	4,30	1,607
42	152,60	4,30	1,607
43	156,60	4,00	1,607
44	160,50	4,00	1,607
45	164,30	3,70	1,607
46	167,90	3,60	1,607
47	171,50	3,60	1,607
48	174,90	3,40	1,607
49	178,30	3,40	1,607
50	181,70	3,40	1,607
51	179,95	1,75	—
52	178,10	1,85	—
53	176,40	1,70	—
54	174,75	1,65	—
55	173,20	1,55	—
56	171,70	1,50	—
57	170,20	1,50	—
58	168,80	1,40	—
59	167,45	1,35	—
60	166,10	1,35	—
61	164,80	1,30	—
62	163,50	1,30	—
63	162,30	1,20	—
64	161,10	1,20	—
65	159,90	1,20	—
66	158,75	1,15	—
67	157,60	1,15	—
68	156,50	1,10	—
69	155,40	1,10	—
70	154,30	1,10	—
71	153,25	1,05	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
72	152,20	1,05	—
73	151,15	1,05	—
74	150,15	1,00	—
75	149,15	1,00	—
76	148,20	0,95	—
77	147,25	0,95	—
78	146,30	0,95	—
79	145,35	0,95	—
80	144,40	0,95	—
81	143,50	0,90	—
82	142,60	0,90	—
83	141,70	0,90	—
84	140,80	0,90	—
85	145,50	4,70	1,61
86	150,10	4,60	1,61
87	154,60	4,50	1,61
88	158,90	4,30	1,61
89	163,20	4,30	1,61
90	161,90	1,30	—
91	160,50	1,40	—
92	159,20	1,30	—
93	157,95	1,25	—
94	156,75	1,20	—
95	155,60	1,15	—
96	154,50	1,10	—
97	153,40	1,10	—
98	152,30	1,10	—
99	151,25	1,05	—
100	150,20	1,05	—
101	154,80	4,60	1,605
102	159,30	4,50	1,605
103	163,50	4,20	1,605
104	167,50	4,00	1,605
105	171,40	3,90	1,605
106	175,20	3,80	1,605
107	178,80	3,60	1,605
108	182,30	3,50	1,605
109	185 80	3,50	1,605
110	189,30	3,50	1,605
111	187,60	1,70	—
112	185,90	1,70	—
113	184,30	1,60	—
114	182,75	1,55	—
115	181,25	1,50	—
116	179,85	1,40	—
117	178,45	1,40	—
118	177,10	1,35	—
119	135,75	1,35	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp,
120	174,50	1,25	—
121	173,25	1,25	—
122	172,00	1,25	—
123	170,80	1,20	—
124	169,60	1,20	—
125	168,45	1,15	—
126	167,30	1,15	—
127	166,15	1,15	—
128	165,05	1,10	—
129	164,00	1,05	—
130	162,95	1,05	—
131	161,90	1,05	—
132	160,90	1,00	—
133	165,20	4,30	1,60
134	169,50	4,30	1,60
135	173,60	4,10	1,60
136	177,50	3,90	1,60
137	181,20	3,70	1,60
138	184,80	3,60	1,60
139	188,30	3,50	1,60
140	186,75	1,55	—
141	185,20	1,55	—
142	183,70	1,50	—
143	182,25	1,45	—
144	180,87	1,40	—
145	179,50	1,35	—
146	178,20	1,30	—
147	176,90	1,30	—
148	175,65	1,25	—
149	174,45	1,20	—
150	173,25	1.20	—
151	172,05	1,20	—
152	170,85	1,20	—
153	169,75	1,10	—
154	168,65	1,10	—
155	167,55	1,10	—
156	166,45	1,10	—
157	165,40	1,05	—
158	164,35	1,05	—
159	163,30	1,05	—
160	162,25	1,05	—

Kurventafel Nr. 2.

Versuch Nr. 1.



β) Auswertung der Versuche.

Ist w der Widerstand des Heizkörpers, i die Stärke des während der Zeit t hindurchgegangenen Stromes und f = 4,184 der Umrechnungsfaktor von Joules in Calorien, so beträgt die insgesamt entwickelte Wärmemenge:

$$Q = \frac{i^2 \cdot w \cdot t \cdot 60}{f}$$

Unter der Voraussetzung, daß während des Heizprozesses Wärme weder abgestrahlt noch eingestrahlt wird, erhöht diese Wärmemenge die Temperatur der Anordnung, die sich aus dem Wasserwert des Instrumentes Ww und der eingewogenen Substanzmenge e zusammensetzt, um Δ T Grad. Die Wärmemenge Q_s, die notwendig ist, um unter den gegebenen Voraussetzungen das System um einen Grad zu erwärmen, beträgt dann:

$$Q_s = \frac{Q}{\Delta T}$$

Bezeichnet man weitherhin mit c_m die mittlere spezifische Wärme der Substanz innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs und e die Menge des zu untersuchenden Stoffes (in g) so setzt sich Q_s additiv zusammen:

$$Q_s = Ww + c^m \cdot e$$

bezw.

$$c_m = \frac{Q_s - Ww}{e}$$

Im Vorstehenden war die Annahme gemacht worden, daß der Versuch unter vollkommener Wärmeisolation verläuft. Dieser Fall ist nur bei den außerordentlich komplizierten und kostspieligen adiabatischen Calorimeteranordnungen nahezu verwirklicht. In den meisten Fällen wird man für den Wärmeaustausch des Calorimeters mit der Umgebung Korrekturen anbringen müssen.

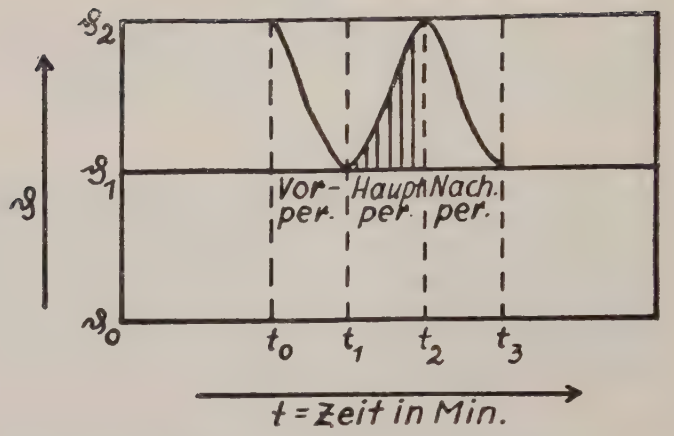
In der beistehenden Figur ist ein Stück der Temperatur-Zeit-Kurve, wie sie bei höheren Temperaturen erhalten wird, schematisch dargestellt.

Bezeichnet ϑ_0 die Konvergenztemperatur, d. h. die Temperatur, bei der das System sich mit der Außentemperatur im Gleichgewicht befindet, so ist die in der Zeit $(t_2—t_1)$ beobachtete Temperaturerhöhung $(\vartheta_2—\vartheta_1)$ um einen gewissen Betrag zu korrigieren. Die Größe der Korrektur ergibt sich aus nachfolgender Ueberlegung:

Befindet sich ein Körper von der Temperatur ϑ in einer Umgebung von der Temperatur ϑ_0 und ist die in dem Zeitelement dt stattfindende Temperaturabnahme $d\vartheta$, dann gilt die Gleichung:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = k$$

Abbildung Nr. 2.



Geht man von den Differentialen auf die Differenzen über, dann wird

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\Delta\vartheta}{\Delta t}$$

und ist alsdann als Gang definiert. Zur Vereinfachung soll der Gang der Vorperiode bei der Temperatur ϑ_1 mit g_1, der Gang der Nachperiode bei der Temperatur ϑ_2 mit g_2 bezeichnet werden. Dann lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

$$g_1 = k \cdot (\vartheta_1 - \vartheta_0); \quad \vartheta_0 = \vartheta_1 - \frac{g_1}{k}$$

$$g_2 = k \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_0); \quad \vartheta_0 = \vartheta_2 - \frac{g_2}{k}$$

$$k = \frac{g_2 - g_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1}$$

Die Konstante k ist die spezifische Gangänderung.

Die beobachtete Temperaturänderung (ϑ_2—ϑ_1) muß um einen Betrag vermehrt werden, der sich aus zwei Summanden zusammensetzt und zwar

1. aus der Korrektur für isothermen Verlauf bei ϑ_1,
2. aus der Korrektur für den Anstieg von ϑ_1 auf ϑ_2.

1. Die Korrektur für isothermen Verlauf bei ϑ_1 ist gleich dem Produkt aus dem Gang der Vorperiode g_1 bei der Temperatur ϑ_1 und der Summe der Zeitelemente (t_2—t_1), d. h. der Zahl der Ablesungen (n) während der Hauptperiode.

2. Die Korrektur für den Anstieg von ϑ_1 auf ϑ_2 in der Zeit (t_2—t_1) ist gleich dem Produkt aus k und dem schraffierten Flächenstück, das sich darstellt als Summe der Produkte aus den

variablen Differenzen (ϑ—ϑ_1) und dem Zeitelement (bei den Versuchen meist 1 Minute).

Die Gesamtkorrektur berechnet sich hiernach

$$n \cdot g_1 + k \cdot \Sigma (\vartheta - \vartheta_1)$$

wobei für ϑ die jeweils zwischen zwei Ablesungen der Hauptperiode berechnete Mitteltemperatur eingesetzt werden muß.

Als Beispiel für die Anwendung dieser Korrektionsmethode sei die Berechnung der spezifischen Wärme von Oelsäure zwischen 120 und 180° an Hand des Versuches Nr. 1 (s. S. 22) wiedergegeben.

Gang der Vorperiode	bei 120°	$: g_1 = 0{,}90$
Gang der Nachperiode	bei 175,6°	$: g_2 = 1{,}65$
Gangänderung für	55,6°	$= 0{,}75$
spez. Gangänderung		$: k = 0{,}0135$

Hauptperiode:

$\vartheta_2 = 174{,}75°$

$\vartheta_1 = 119{,}70°$

Zahl der Ablesungen:	Abgelesene Temperatur:	Mittel-Temperatur:	$\vartheta - \vartheta_1$
0	119,70	—	—
1	124,80	122,20	2,50
2	129,90	127,30	7,60
3	134.80	132,40	12,70
4	139,40	137,10	17,40
5	144,00	141,70	22,00
6	148,30	146,10	24,40
7	152,60	150,40	30,70
8	156,60	154,60	34,90
9	160,60	158,60	38,90
10	164,30	162,40	42,70
11	167,90	166,10	46,40
12	171,50	169,70	50,00
13	174,90	173,20	53,50
14	178,30	176,60	56,90
15	181,70	180,00	60,30
16	179,90	180,80	61,10
17	178,10	179,00	59,30
18	176,40	177,20	57,50
19	174,70	175,60	55,90
		$\Sigma (\vartheta - \vartheta_1) = 734{,}70$	

$k \cdot \Sigma (\vartheta - \vartheta_1)$	$= 734{,}70 \cdot$	$0{,}0135$	$= 9{,}92$
$n \cdot g_1$	$= 19 \cdot$	$0{,}90$	$= 17{,}10$
$\vartheta_2 - \vartheta_1$	$= 174{,}75 - 119{,}70$		$= 55{,}05$
			$\Delta T = 82{,}07°$

Die spezifische Wärme berechnet sich nunmehr auf Grund der gegegebenen Versuchsdaten in folgender Weise:

$i = 1{,}607$ Amp.
$w = 23{,}35$ Ohm
$t = 15{,}0$ Minuten
$f = 4{,}184$
$\Delta T = 82{,}07°$
$e = 201{,}0$ g

$$Q_s = \frac{1{,}607^2 \cdot 23{,}35 \cdot 15 \cdot 60}{4{,}184 \cdot 82{,}07} = 157{,}20 \text{ cal}$$

Wasserwert = Ww $= 28{,}60$.

$Q_s - Ww = 128{,}60$ cal

$$c_m = \frac{128{,}6}{201{,}0} = 0{,}639$$

Mittlere spezifische Wärme von Oelsäure zwischen 120 und 180°

$$c_m = 0{,}639$$

In dieser angegebenen Weise erfolgte die Auswertung der Versuche; für den Versuch Nr. 1 sind die errechneten spez. Wärmen mit den Versuchsdaten in der Tabelle Nr. 3 zusammengestellt.

Tabelle Nr. 3

Mittlere spez. Wärmen (cm) von Oelsäure.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	ΔT	Q_s	Ww	e
120—130°	125°	0,587	23,35	1,63	2	4,184	12,11	147,0	28,6	201
120—130°	125°	0,579	23,35	1,62	2	4,184	12,12	145,0	28,6	201
120—180°	150°	0,639	23,35	1,607	15	4,184	82,07	157,2	28,6	201
140—160°	150°	0,639	23,35	1,610	5	4 184	27,70	157,0	28,6	201
150—190°	170°	0,661	23,35	1,605	10	4,184	53,40	161,0	28,6	201
160—190°	175°	0,684	23,35	1,60	7	4,184	36,15	166,0	28,6	201

Daß es bei derartigen Rechnungen unbedingt erforderlich ist, den Gang bei Beginn der Reaktion — also im Punkte $\vartheta_1\ t_1$ — mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, bedarf keiner besonderen Betonung. Eine einfache Ueberschlagsrechnung zeigt, daß ein Fehler von 0,1° in der Bestimmung des Ganges im Punkte $\vartheta_1\ t_1$ bei beispielsweise 20 Intervallen der Hauptperiode die berechnete Temperaturerhöhung ΔT um 2° ändert. Daraus ergibt sich für die

Versuchsdurchführung die Notwendigkeit, die Hauptperiode nicht unnötigt auszudehnen. Andererseits zeigen die Temperatur-Zeit-Kurven, vor allem bei raschverlaufenden Reaktionen, unmittelbar nach dem Maximum einen anormal starken und nicht immer regelmäßigen Abfall eine Erscheinung, auf die auch W. Biltz und G. Hohorst[41]) hinweisen — und gehen erst nach einigen Intervalen in den normalen Abfall über. Es ist deshalb notwendig, den Beginn der Nachperiode (ϑ_2 t_2) um einige Intervallen hinter das Maximum zu verschieben, wie es allgemein bei calorimetrischen Arbeiten üblich ist.

Obwohl die Korrektur die beobachtete Temperaturerhöhung mitunter auf nahezu den doppelten Wert erhöht, kann sie doch bei geeigneter Versuchsanordnung mit einer solchen Genauigkeit bestimmt werden, daß die Fehler der Endergebnisse innerhalb weniger Prozente liegen.

γ) Versuchsergebnisse.

Nachstehend werden die Versuchsergebnisse für die Bestimmung der mittleren spez. Wärmen von Stearinsäure, Oelsäure, Ricinus-, Erdnuß- und Soyaoel mit den tabelarischen Versuchsprotokollen und den dazu gehörigen Temperatur-Zeit-Diagrammen gebracht, die nach den vorstehenden Erläuterungen einer weiteren Erklärung nicht mehr bedürfen. Im Anschluß daran werden die gefundenen mittleren spez. Wärmen nochmals übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle Nr. 4.

Versuch Nr. 2.

Bestimmung der mittleren spez. Wärmen von Stearinsäure.
Einwage 200 g; Temperaturbereich: 120—190° C.

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
0	130,00	—	—
1	128,80	1,20	—
2	127,70	1,10	—
3	126,65	1,05	—
4	125,60	1,05	—
5	124,60	1,00	—
6	123,60	1,00	—
7	122,65	0,95	—
8	121,70	0,95	—
9	120,80	0,90	—
10	119,90	0,90	—

[41]) Zeitschr. f. angew. Chemie, **121,** 1, (1922).

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
11	124.50	4,60	1,55
12	129.10	4,60	1,55
13	128,20	0,90	—
14	127.15	1,05	—
15	126,10	1,05	—
16	125.10	1,00	—
17	124,15	0,95	—
18	123,20	0,95	—
19	122,30	0,90	—
20	121,40	0,90	—
21	120,55	0,85	—
22	119,75	0,80	—
23	124,40	4,65	1,55
24	129,30	4,90	1,55
25	128,40	0,90	—
26	127,35	1,05	—
27	126,35	1,00	—
28	125,40	0,95	—
29	124,45	0,95	–
30	123,55	0,90	—
31	122,65	0,90	–
32	121,80	0,85	—
33	121,00	0,80	—
34	120,20	0,80	—
35	124,90	4,70	1,50
36	129,60	4,70	1,50
37	134,20	4,60	1,50
38	138,60	4,40	1,50
39	142,80	4,20	1,50
40	146,80	4,00	1,50
41	150,80	4,00	1,50
42	154,70	3,90	1,50
43	158,50	3,80	1,50
44	162,10	3,60	1,50
45	165,50	3,40	1,50
46	168,90	3,40	1,50
47	172,30	3,40	1,50
48	175,70	3,40	1,50
49	179,10	3,40	1,50
50	177,45	1,65	—
51	175,70	1,75	—
52	174,10	1,60	—
53	172,55	1,55	—
54	171,05	1,50	—
55	169,65	1,35	—
56	168,30	1,35	—
57	166,95	1,35	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
58	165,65	1,30	—
59	164,40	1,25	—
60	163,15	1,25	—
61	162,00	1,15	—
62	160,85	1,15	—
63	159,70	1,15	—
64	158,60	1,10	—
65	157,50	1,10	—
66	156,40	1,10	—
67	155,35	1,05	—
68	154,30	1,05	—
69	153,30	1,00	—
70	152,30	1,00	—
71	151,30	1,00	—
72	150,30	1,00	—
73	149,35	0,95	—
74	148,40	0,95	—
75	147,50	0,90	—
76	146,60	0,90	—
77	145,70	0,90	—
78	144,80	0,90	—
79	143,90	0,90	—
80	143,05	0,85	—
81	142,20	0,85	—
82	141,35	0,85	—
83	140,50	0,85	—
84	145,00	4,50	1,520
85	149,50	4,50	1,520
86	153,80	4,30	1.520
87	158,00	4,20	1,520
88	162,00	4,00	1,520
89	160,55	1,25	—
90	159,50	1,25	—
91	158,25	1,25	—
92	157,05	1,20	—
93	155,90	1,15	—
94	154,80	1,10	—
95	153,75	1,05	—
96	152,70	1,05	—
97	151,70	1,00	—
98	150,70	1,00	—
99	149,70	1,00	—
100	154,00	4,30	1,50
101	158,40	4,40	1 50
102	162,40	4,00	1,50
103	166,20	3,80	1,50
104	170,00	3,80	1,50
105	173,60	3,60	1,50
106	177,00	3,40	1,50

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
107	180,30	3,30	1,50
108	183,50	3,20	1,50
109	186,60	3,10	1,50
110	189,70	3,10	1,50
111	188,00	1,70	—
112	186,30	1,70	—
113	184,80	1,50	—
114	183,30	1,50	—
115	181,90	1,40	—
116	180,50	1,40	—
117	179,15	1,35	—
118	177,80	1,35	—
119	176,50	1,30	—
120	175,30	1,20	—
121	174,10	1,20	—
122	172,90	1,20	—
123	171,75	1,15	—
124	170,60	1,15	—
125	169,45	1,15	—
126	168,35	1,10	—
127	167,25	1,10	—
128	166,20	1,05	—
129	165,15	1,05	—
130	164,10	1,05	—
131	163,10	1,00	—
132	162,10	1,00	—
133	161,15	0,95	—
134	160,20	0,95	—
135	164,30	4,10	1,520
136	168,70	4,40	1,520
137	172,70	4,00	1,520
138	176,60	3,90	1,520
139	180,40	3,80	1,520
140	184,00	3,60	1,520
141	187,50	3,50	1,520
142	190,90	3,40	1,520
143	189,35	1,55	—
144	187,75	1,60	—
145	186,20	1,55	—
146	184,80	1,40	—
147	183,40	1,40	—
148	182,10	1,30	—
149	180,80	1,30	—
150	179,55	1,25	—
151	178,30	1,25	—
152	177,10	1,20	—
153	175,95	1,15	—
154	174,80	1,15	—
155	173,65	1,15	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp.
156	172'55	1,10	—
157	171,45	1,10	—
158	170,40	1,05	—
159	169,40	1,00	—
160	168,30	0,95	—

Tabelle Nr. 5

Mittlere spez. Wärmen (cm) von Stearinsäure.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	Δ T	Q_s	Ww	e
120—130°	125°	0,564	23,25	1,55	2	4,184	11,35	141,5	28,6	200
120—130°	125°	0,553	23,25	1,55	2	4,184	11,58	139,3	28,6	200
120—180°	150°	0,587	23,25	1,50	15	4,184	77,35	146,0	28,6	200
140—160°	150°	0,579	23,25	1,52	5	4,184	26,75	144,5	28,6	200
150—190°	170°	0,617	23,25	1,50	11	4,184	54,45	152,0	28,6	200
160—190°	175°	0,626	23,25	1,52	7	4,184	40,25	153,9	28,6	200

Kurventafel Nr. 3.

Versuch Nr. 2.

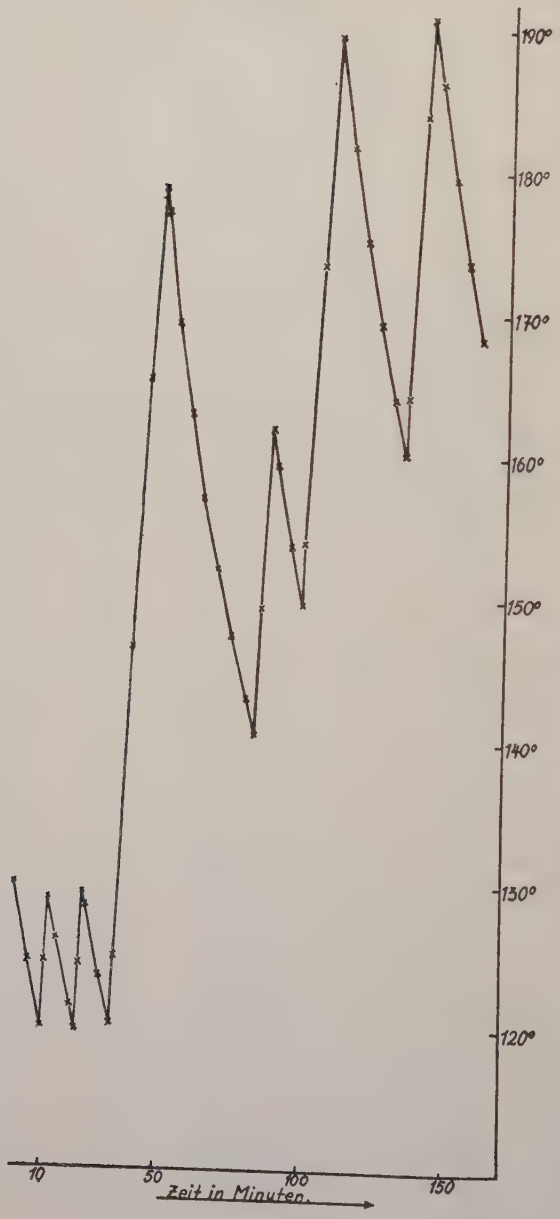


Tabelle Nr. 6

Versuch Nr. 3

Bestimmung der mittleren spez. Wärmen von Oelsäure.

Einwage: 120 g + 7 g Kohle; Temperaturbereich: 120—150° C

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
0	156,00	—	—
1	154,40	1,60	—
2	152,80	1,60	—
3	151.30	1,50	—
4	149,80	1,50	—
5	148,50	1,30	—
6	147,15	1,35	—
7	145,80	1,35	—
8	144,60	1,20	—
9	146,40	1,80	0,628
10	148,60	2,20	„
11	150,60	2,00	„
12	152,50	1,90	„
13	154,40	1,90	„
14	156,20	1,80	„
15	154,90	1,30	—
16	153,40	1,50	—
17	151,90	1,50	—
18	150,50	1,40	—
19	149,10	1,30	—
20	147,80	1,30	—
21	146,50	1,30	—
22	145,25	1,25	—
23	144,00	1,25	—
24	145,90	1,90	0,628
25	148,10	2,20	„
26	150 10	2,00	„
27	152,10	2,00	„
28	154,00	1,90	„
29	155,70	1,70	„
30	154,60	1,10	—
31	153,00	1,60	—
32	151,60	1,60	—
33	150,20	1,40	—
34	148,85	1,35	—
35	147,50	1,35	—
36	146,25	1,25	—
37	145,00	1,25	—
38	143,80	1,20	—
39	142,60	1,20	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp.
40	141,40	1,20	—
41	140,30	1,10	—
42	139,20	1,10	—
43	138,10	1,10	—
44	137.00	1,10	—
45	135,90	1,10	—
46	134,85	1,05	—
47	133,80	1,05	—
48	132,80	1,00	—
49	131,80	1,00	—
50	130,80	1,00	—
51	129,85	0,95	—
52	128,90	0,95	—
53	127,95	0,95	—
54	127,00	0,95	—
55	126,05	0,95	—
56	125,15	0,90	—
57	124,25	0,90	—
58	125,60	1,35	0,585
59	127,20	1,60	"
60	128,70	1,50	"
61	130,20	1,50	"
62	131.60	1,40	0,585
63	132,80	1,20	"
64	134,10	1,30	"
65	135,30	1,20	"
66	134,40	0,90	—
67	133,15	1,25	—
68	131,95	1,20	—
69	130,80	1,15	—
70	129,75	1,05	—
71	128,70	1,05	—
72	127,65	1,05	—
73	126,60	1,05	—
74	125,65	0,95	—
75	124,70	0,95	—
76	123,75	0,95	—
77	125,00	1,25	0,585
78	126,45	1,45	"
79	127,85	1,40	"
80	129,20	1,35	"
81	130,50	1,30	"
82	131,80	1,30	"
83	133,00	1,20	"
84	134.20	1.20	"

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp.
85	133,20	1,00	—
86	132,00	1,20	—
87	130,80	1,20	—
88	129,65	1,15	—
89	128,55	1,10	—
90	127,50	1,05	—
91	126,50	1,00	—
92	125,50	1,00	—
93	124,50	1,00	—
94	123,50	1,00	—
95	122,55	0,95	—
96	121,60	0,05	—

Kurventafel Nr. 4.

Versuch Nr. 3.

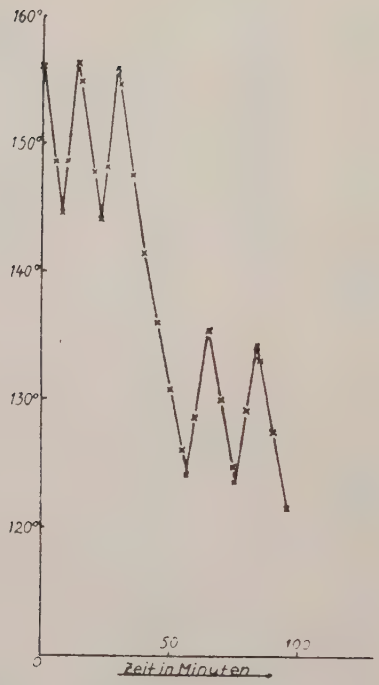


Tabelle Nr. 7

Mittlere spez. Wärmen von Oelsäure.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	Δ T	Q_s	Ww [42]	e
144,6—154,9°	150°	0,628	14,3	1,06	6	4,184	20,15	74,3	30,3	120
144,0—154,6°	150°	0,628	14,3	1,32	6	4,184	20,30	75,4	30,3	120
123,8—133,2°	128°	0,565	14,3	1,072	8	4,184	19,26	67,7	30,3	120
124,2—134,4°	130°	0,585	14,3	1,097	8	4,184	19,75	70,8	30,3	120

[42] Der Wasserwert setzt sich zusammen aus dem Wasserwert der Apparatur = 28,6 + dem Wärmeinhalt von 7 g Kohle = 1,7 = 30,3.

Tabelle Nr. 8

Versuch Nr. 4

Bestimmung der mittleren spez. Wärmen (c_m) von Ricinusöl.

Einwage: 200 g; Temperaturbereich: 120—190° C

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
0	130,00	—	—
1	129,10	0,90	—
2	128,30	0,80	—
3	127,50	0,80	—
4	126,70	0,80	—
5	125,90	0,80	—
6	125,10	0,80	—
7	124,35	0.75	—
8	123,60	0,75	—
9	122,90	0,70	—
10	122,20	0,70	—
11	121,50	0,70	—
12	120,80	0,70	—
13	120,25	0,65	—
14	125,30	5,05	1,60
15	130,80	5,50	1,60
16	130,25	0,55	—
17	129,30	0,95	—
18	128,40	0,90	—
19	127,50	0,90	—
20	126,70	0,80	—
21	125,90	0,80	—
22	125,15	0,75	—
23	124,40	0,75	—
24	123,70	0,70	—
25	123,00	0,70	—
26	122,30	0,70	—
27	121,60	0,70	—
28	120.90	0,70	—
29	120.25	0,65	—
30	125,50	5,25	1,61
31	131,10	5,60	1,61
32	130,50	0,60	—
33	129,50	1,00	—
34	128,60	0,90	—
35	127,80	0.80	—
36	127,00	0,80	—
37	126,20	0,80	—
38	125,40	0,80	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
39	124,65	0,75	—
40	123,90	0,75	—
41	123,20	0,70	—
42	122,50	0,70	—
43	121,80	0,70	—
44	121,15	0,65	—
45	120,50	0,65	—
46	125,70	5,50	1,60
47	131.40	5,70	„
48	136,80	5,40	„
49	141,80	5,00	„
50	146,60	4,80	„
51	151,30	4,70	„
52	155,80	4,50	„
53	160,20	4,40	„
54	164,40	4,20	„
55	168,50	4,10	„
56	172,50	4,00	„
57	176,50	4,00	„
58	175,00	1,50	—
59	173,30	1,70	—
60	171,70	1,60	—
61	170,20	1,50	—
62	168,75	1,45	—
63	167,40	1,35	—
64	166,10	1,30	—
65	164,80	1,30	—
66	163,60	1 20	—
67	162,40	1,20	—
68	161,25	1,15	—
69	160,10	1,15	—
70	159,00	1,10	—
71	157,90	1,10	—
72	156,85	1,05	—
73	155,80	1,05	—
74	154,80	1,00	—
75	153,80	1,00	—
76	152,85	0,95	—
27	151,90	0,95	—
78	150,95	0,95	—
79	150,00	0,95	—
80	149,10	0,90	—
81	148,20	0,90	—
82	147,30	0,90	—
83	146,40	0,90	—
84	145,55	0,85	—
85	144,70	0,85	—
86	143,85	9,85	—
82	143,05	0,80	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp.
88	142,25	9,80	—
89	141,45	0,80	—
90	140,65	0,80	—
91	145,60	4,95	1,60
92	150,60	5,00	"
93	155,50	4,90	"
94	160,20	4,70	"
95	159,05	1 15	—
96	157,75	1,30	—
97	156,55	1,20	—
98	155,45	1,10	—
99	154,35	1,10	—
100	153,30	1,05	—
101	152,30	1,00	—
102	151,30	1,00	—
103	150,30	1,00	—
104	155,40	5.10	1,61
105	160,10	4,70	"
106	164,40	4,30	"
107	169,00	4,60	"
108	173,20	4,20	"
109	177,50	4,30	"
110	181,60	4,10	"
111	185,40	3,80	"
112	189,20	3 80	"
113	187,70	1,50	—
114	185,90	1,80	—
115	184,30	1,60	—
116	182,80	1,50	—
117	181,35	1,45	—
118	179,95	1,40	—
119	178,55	1,40	—
120	177,20	1,35	—
121	175,90	1,30	—
122	174,60	1,30	—
123	173,40	1,20	—
124	172,20	1,20	—
125	171,05	1,15	—
126	169,90	1,15	—
127	168,75	1,15	—
128	167,65	1,10	—
129	166,60	1,05	—
130	165,55	1,05	—
131	164,50	1,05	—
132	163 45	1,05	—
133	162,45	1,00	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp.
134	161,45	1,00	—
135	160,50	0,95	—
136	165,20	4,70	1,62
137	170,00	4,80	"
138	174,70	4,70	"
139	179,20	4,50	"
140	183,40	4,20	"
141	187,50	4,10	"
142	191,60	4,10	"
143	190,00	1,60	—
144	188,35	1,65	—
145	186,80	1,55	—
146	185,30	1,50	—
147	183,90	1,40	—
148	182,50	1,40	—
149	181,20	1,30	—
150	179,90	1,30	—
151	178,60	1,30	—
152	177,30	1,30	—
153	176,10	1,20	—
154	174,90	1,20	—
155	173,75	1,15	—

Tabelle Nr. 9

Mittlere spez. Wärmen (c_m) von Ricinusöl.
Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	Δ T	Q_s	Ww	e
120—130°	125°	0,56	23,35	1,60	2	4,184	12,19	140,3	28,6	200
120—130°	125°	0,55	23,35	1,61	2	4,184	12,44	139,6	28,6	200
120—180°	150°	0,59	23,35	1,60	12	4,184	70,4	146,5	28,6	200
140—160°	150°	0,58	23,35	1,60	4	4,184	23,70	144,8	28,6	200
150—190°	170°	0,61	23,35	1,61	9	4,184	51,85	151,1	28,6	200
160—190°	175°	0,63	23,35	1,62	7	4,184	39,85	154,2	28,6	200

Kurventafel Nr. 5.

Versuch Nr. 4.

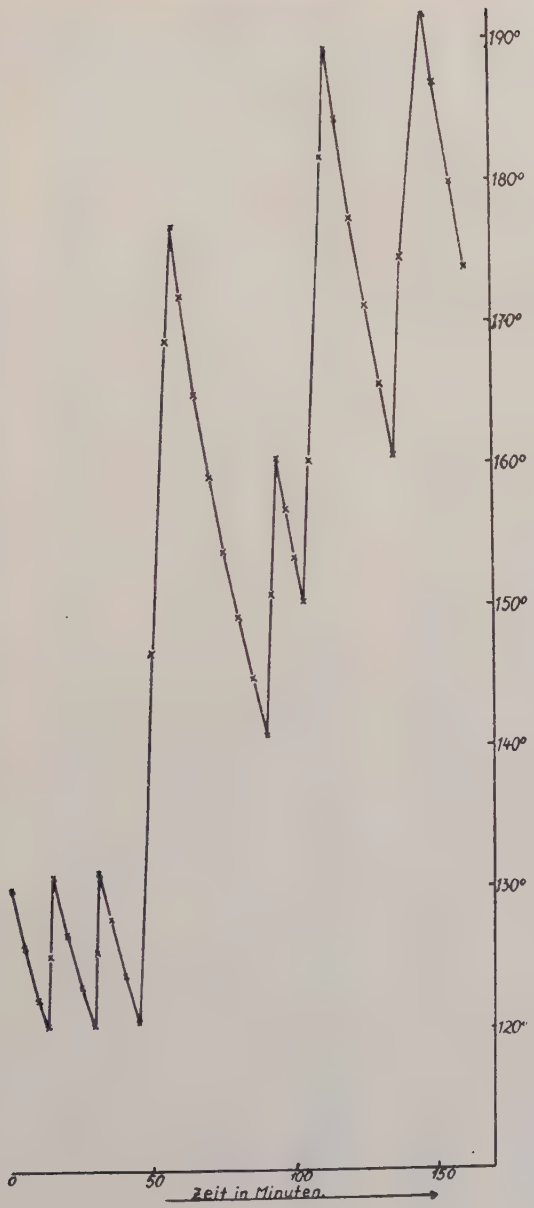


Tabelle Nr. 10

Versuch Nr. 5

Bestimmung der mittleren spez. Wärmen von Erdnußöl.
Einwage: 201 g; Temperaturbereich: 120—190° C

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp.
0	130,00	—	—
1	128,95	1,05	—
2	127,95	1,00	—
3	127,00	0,95	—
4	126,05	0,95	—
5	125,15	0,90	—
6	124,30	0,85	—
7	123,45	0,85	—
8	122,60	0,85	—
9	121,80	0,80	
10	121,00	0,80	—
11	120,25	0,75	—
12	125,50	5,25	1,625
13	131,20	5,70	1,625
14	130,60	0,60	—
15	129,50	1,10	—
16	128,50	1,00	—
17	127,60	0,90	—
18	126,70	0,90	—
19	125,85	0,85	—
20	125,00	0,85	—
21	124,20	0,80	—
22	123,40	0,80	—
23	122,60	0,80	—
24	121,85	0,75	—
25	121,10	0,75	—
26	120,35	0,75	—
27	119,65	0,70	—
28	125,00	5,45	1,615
29	130,60	5,60	1,615
30	130,05	0,55	—
31	129,00	1,05	—
32	128,10	0,90	—
33	127,20	0,90	—
34	126,35	0,85	—
35	125,50	0,85	—
36	124,70	0,80	—
37	123,90	0,80	—
38	123,15	0,75	—
39	122,40	0,75	—
40	121,65	0,75	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
41	120,90	0,75	—
42	120,15	0,75	—
43	125,50	5,35	1,603
44	130,80	5,30	"
45	136,00	5,20	"
46	141,20	5,20	"
47	146,00	4,80	"
48	150,70	4,70	"
49	155,30	4,60	"
50	159,80	4,50	"
51	163,90	4,10	"
52	168,00	4,10	"
53	172,00	4,00	"
54	176,00	4,00	"
55	179,80	3,80	"
56	178,30	1,50	—
57	176,55	1,75	—
58	174,80	1,75	—
59	173,20	1,60	—
60	171,70	1,50	—
61	170,25	1,45	—
62	168,80	1,45	—
63	167,50	1,30	—
64	166,20	1,30	—
65	164,90	1,30	—
66	163,60	1,30	—
67	162,35	1,25	—
68	161,20	1,15	—
69	160,05	1,15	—
70	158,95	1,10	—
71	157,85	1,10	—
72	156,75	1,10	—
73	155,70	1,05	—
74	154,70	1,00	—
75	153,70	1,00	—
76	152,70	1,00	—
77	151,70	1,00	—
78	150,70	1,00	—
79	149,70	1,00	—
80	148,75	0,95	—
81	147,85	0,90	—
82	146,95	0,90	—
83	146,05	0,90	—
84	145,15	0,90	—
85	144,25	0,90	—
86	143,35	0,90	—
87	142,45	0,90	—
88	141,65	0,80	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
89	140,85	0,80	—
90	140,05	0,80	—
91	145,10	5,05	1,616
92	150,40	5,30	"
93	155,30	4,90	"
94	160,10	4,80	"
95	159,15	0,95	—
96	157,80	1,35	—
97	156,55	1,25	—
98	155,40	1,15	—
99	154,25	1,15	—
100	153,15	1,10	—
101	152,07	1,08	—
102	151,00	1,07	—
103	150,00	1,00	—
104	154,70	4,70	1,606
105	159,70	5,00	"
106	164,40	4,70	1,606
107	168,80	4,40	"
108	173,20	4,40	"
109	177,30	4,10	"
110	181,30	4,00	"
111	185,20	3,90	"
112	189,00	3,80	"
113	192,70	3,70	"
114	191,00	1,70	—
115	189,15	1,85	—
116	187,45	1.70	—
117	185,85	1,60	—
118	184,30	1,55	—
119	182,80	1,50	—
120	181,35	1,45	—
121	179,95	1,40	—
122	178,60	1,35	—
123	177,25	1,35	—
124	175,95	1.30	—
125	174,65	1,30	—
126	173,40	1,25	—
127	172,20	1,20	—
128	171,00	1,20	—
129	169,85	1,15	—
130	168,70	1,15	—
131	167,55	1,15	—
132	166,45	1,15	—
133	165,40	1,10	—
134	164,35	1,05	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
135	163,30	1,05	
136	162,25	1,05	—
137	161,20	1,05	—
138	160,20	1,00	—
139	164,80	4,60	1,616
140	169,60	4,80	"
141	174,10	4,50	"
142	178,50	4,40	"
143	182,60	4,10	"
144	186,50	4,90	"
145	190,40	3,90	"
146	188,90	1,50	—
147	187,25	1,65	—
148	185,65	1,60	—
149	184,15	1,50	—
150	182,70	1,45	—
151	181,30	1,40	—
152	179,95	1,35	—
153	178,60	1,35	—
154	177,30	1,30	—
155	176,05	1,25	—
156	174,85	1,20	—
157	173,65	1,20	—
158	172,45	1,20	—
159	171,30	1,15	—
160	170,15	1,15	—

Tabelle Nr. 11

Mittlere spez. Wärmen (c_m) von Erdnußöl.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	Δ T	Q_s	Ww	e
120—130°	125°	0,54	23,35	1,63	2	4,184	12,92	109,4	28,6	201
120—130°	125°	0,54	23,35	1,63	2	4,184	13,02	107,9	28,6	201
120—180°	150°	0,59	23,35	1,603	13	4,184	76,1	147,0	28,6	201
140—160°	150°	0,59	23,35	1,62	4	4,184	24,0	146,6	28,6	201
150—190°	170°	0,62	23,35	1,61	10	4,184	56,7	153,0	28,6	201
160—190°	175°	0,62	23,35	1,61	7	4,184	39,5	154,0	28,6	201

Kurventafel Nr. 6

Versuch Nr. 5

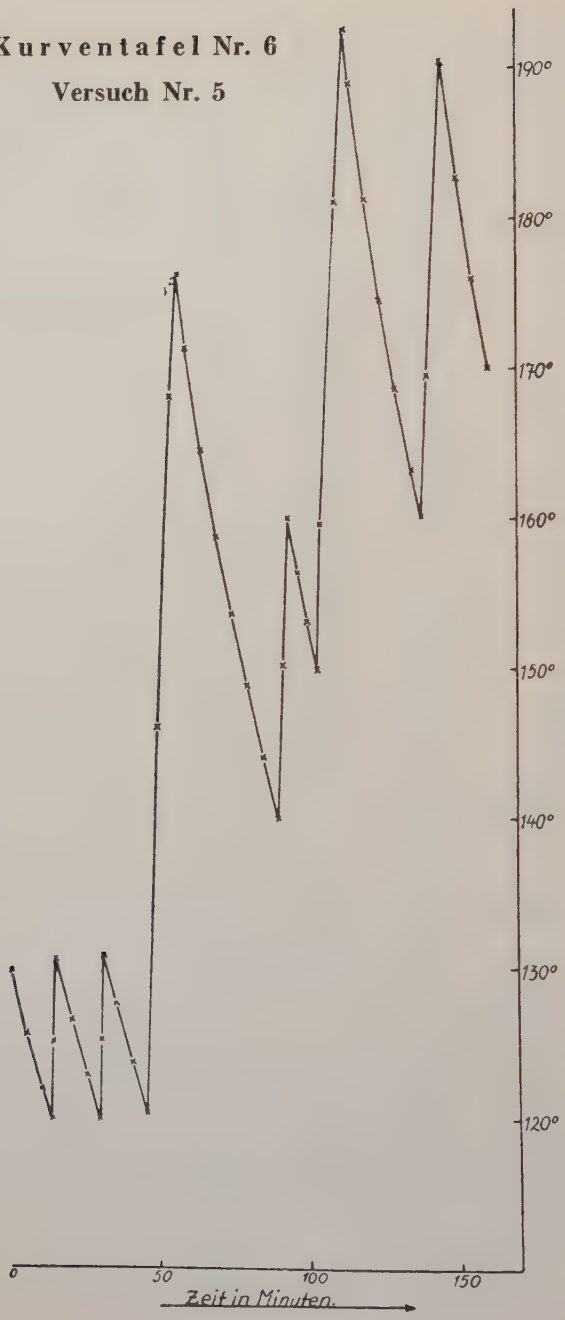


Tabelle Nr. 12

Versuch Nr. 6

Bestimmung der mittleren spez. Wärmen von Soyaoel.

Einwage: 202 g; Temperaturbereich: 120—190° C

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp.
0	130,00	—	—
1	129,10	0,90	—
2	128,25	0,85	—
3	127,40	0,85	—
4	126,60	0,80	—
5	125,80	0,80	—
6	125,00	0,80	—
7	124,20	0,80	—
8	123,44	0,75	—
9	122,70	0,75	—
10	121,95	0,75	—
11	121,20	0,75	—
12	120,50	0,70	—
13	125,80	5,30	1,61
14	131,40	5,60	"
$14^1/_2$	134,20	2,80	"
15	134,00	—	—
16	132,85	1,15	—
17	131,80	1,05	—
18	130,80	1.00	—
19	129,85	0,95	—
20	128,90	0,95	—
21	128,00	0,90	—
22	127,15	0,85	—
23	126,30	0,85	—
24	125,50	0,80	—
25	124,70	0,80	—
26	123,90	0,80	—
27	123,15	0,75	—
28	122,40	0,75	—
29	121,65	0,75	—
30	120,90	0,75	—
31	120,15	0,75	—
32	125,40	5,25	1,61
33	131,00	5,60	"
34	130,30	0,70	—
35	129,30	1,00	—
36	128,35	0,95	—
37	127,45	0,90	—
38	126,55	0,90	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
39	125,70	0,85	—
40	124,90	0,80	—
41	124,10	0,80	—
42	123,30	0,80	—
43	122,50	0,80	—
44	121,75	0,75	—
45	121,00	0,75	—
46	120,25	0,75	—
47	125,80	5,65	1,605
48	131,20	5,40	"
49	136,40	5,20	"
50	141,60	5,20	"
51	146,40	4,80	"
52	151,20	4,80	"
53	155,80	4,60	"
54	160,20	4,40	"
55	164,40	4,20	"
56	168,60	4,20	"
57	172,70	4,10	"
58	176,80	4,10	"
59	180,60	3,80	"
60	178,90	1,70	—
61	177,10	1,80	—
62	175,40	1,70	—
63	173,70	1,70	—
64	172,20	1,50	—
65	170,70	1,50	—
66	169,25	1,45	—
67	167,85	1,40	—
68	166,50	1,35	—
69	165,20	1,30	—
70	163,95	1,25	—
71	162,70	1,25	—
72	161,50	1,20	—
73	160,35	1,15	—
74	159,20	1,15	—
75	158,05	1,15	—
76	156,95	1,10	—
77	155 85	1,10	—
78	154,80	1,05	—
79	153,75	1,05	—
80	152,75	1,00	—
81	151,75	1,00	—
82	150,75	1,00	—
83	149,75	1,00	—
84	148,80	0,95	—
85	147,85	0,95	—
86	146,90	0,95	—
87	146,00	0,90	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Heizung in Amp.
88	145,10	0,90	—
89	144,20	0,90	—
90	143,30	0.90	—
91	142.45	0,85	—
92	141,60	0,85	—
93	140,75	0,85	—
94	145,80	5,05	1,610
95	151,00	5,20	„
96	156,00	5,00	„
97	160,80	4,80	„
98	159,70	1,10	—
99	158,35	1,35	—
100	157,05	1,30	—
101	155,80	1,25	—
102	154,70	1,10	—
103	153,60	1,10	—
104	152,50	1,10	—
105	151,40	1,10	—
106	150,35	1,05	—
107	149,35	1,00	—
108	148,35	1,00	—
109	147,40	0,95	—
110	146,45	0,95	—
111	145,50	0,95	—
112	144,60	0,90	—
113	143,70	0,90	—
114	142,80	0,90	—
115	141,90	0,90	—
116	141,05	0,85	—
117	146,00	4,95	1,610
118	151,20	5,20	„
119	156,20	5,00	„
120	161,00	4,80	„
121	165,60	4,60	„
122	170,00	4,40	„
123	174,30	4,30	„
124	178,60	4,30	„
125	182,40	3,80	„
126	186,20	3,80	„
127	190,00	3,80	„
128	188,50	1,50	—
129	186,65	1,85	—
130	184,90	1,75	—
131	183,30	1,60	—
132	181,80	1,50	—
133	180,30	1,50	—
134	178,80	1,50	—

Zeit in Minuten	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Heizung in Amp.
135	177,40	1,40	—
136	176,00	1,40	—
137	174,70	1,30	—
138	173,40	1,30	—
139	172,15	1,25	—
140	170,90	1,25	—
141	169,65	1,25	—
142	168,50	1,15	—
143	167,35	1,15	—
144	166,20	1,15	—
145	165,05	1,15	—
146	163,95	1,10	—
147	162,90	2,05	—
148	161,90	1,00	—
149	160,90	1,00	—
150	159,95	0,95	—
151	164,60	4,65	1,620
152	169,50	4,90	"
153	174,30	4,80	"
154	178,70	4,40	"
155	183,00	4,30	"
156	187,20	4,20	"
157	185,70	1,50	—
158	184,10	1,60	—
159	182,50	1,60	—
160	181,00	1,50	—
161	179,60	1,40	—
162	178,25	1,35	—
163	176,90	1,35	—
164	175,55	1,35	—
165	174,25	1,30	—
166	173,05	1,20	—
167	171,85	1,20	—
168	170,65	1,20	—
169	169,50	1,15	—
170	168,35	1,15	—

Tabelle Nr. 13

Mittlere spez. Wärmen (c_m) von Soyaoel.
Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	ΔT	Q_s	Ww	e
120—134°	127°	0,55	23,35	1,61	2,5	4,184	15,7	138,6	28,6	202
120—130°	125°	0,54	23,35	1,61	2	4,184	12,57	138,0	28,6	202
120—180°	150°	0,57	23,35	1,605	13	4,184	77,5	144,8	28,6	202
140—160°	150°	0,56	23,35	1,61	4	4,184	24,4	142,5	28,6	202
140—190°	165°	0,59	23,35	1,61	11	4,184	64,5	148,0	28,6	202
160—187°	174°	0,60	23,35	1,62	6	4,184	35,25	149,8	28,6	202

Kurventafel Nr. 7

Versuch Nr. 6

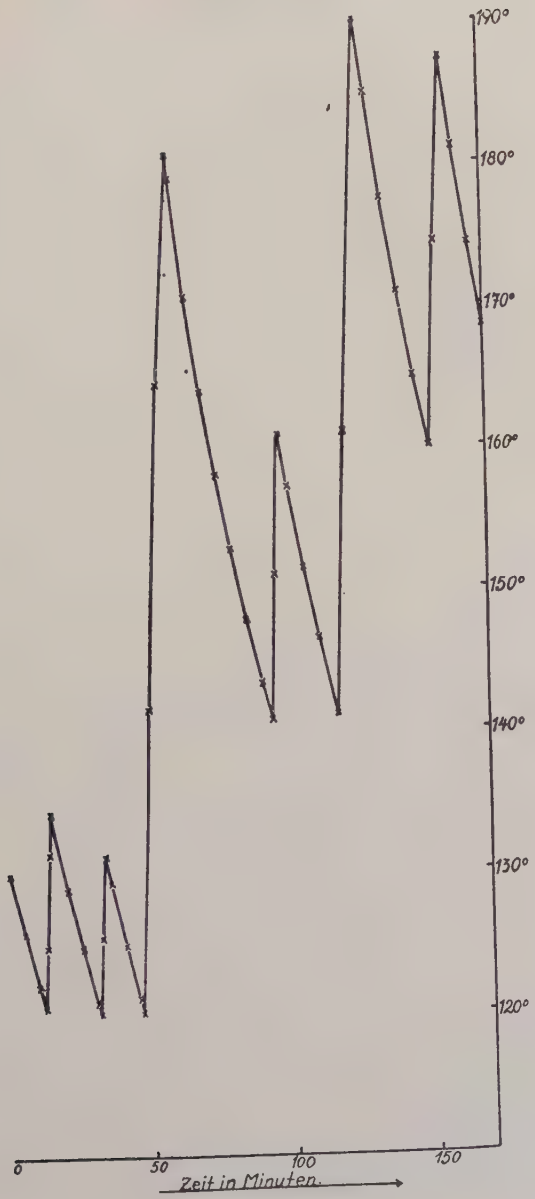


Tabelle Nr. 14

Mittlere spez. Wärmen von Stearinsäure, Oelsäure, Ricinusöl, Erdnußöl und Soyaöl.

Oel	125°	130°	150°	145°	150°	155°	160°	165°	170°	175°	Versuch Nr.
Stearinsäure .	0,56	—	—	—	0,59	—	—	—	0,62	0,63	2
	0,53	—	—	—	0,58	—	—	—	—	—	
Oelsäure . .	0,59	—	—	—	0,64	—	—	—	0,66	0,68	1
	0,59	—	—	—	0,64	—	—	—	0,68	—	
	—	0,57	—	—	0,63	—	—	—	—	—	3
Oelsäure . .	—	0,59	—	—	0,63	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—	7
gehärtet . . .	—	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—	8
	0,56	—	—	—	0,59	—	—	—	0,61	0,63	4
Ricinusöl . .	0,56	—	—	—	0,58	—	—	—	—	—	
Ricinusöl . .	—	—	—	—	0,59	—	—	—	—	—	11
gehärtet . . .	—	—	—	—	—	—	0,61	—	—	—	11
gehärtet . . .	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—	—	10
gehärtet . . .	—	—	—	—	0,56	—	—	—	—	—	9
Erdnußöl . .	0,54	—	—	—	0,59	—	—	—	0,62	0,62	5
Erdnußöl . .	0,54	—	—	—	0,59	—	—	—	—	—	5
Erdnußöl . .	—	—	0,54	0,58	—	—	0,60	0,60	—	—	15
gehärtet . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,60	—	—	14
gehärtet . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,62	—	—	14
Soyaöl . . .	0,55	—	—	—	0,56	—	—	0,59	—	0,60	6
Soyaöl . . .	0,54	—	—	—	0,57	—	—	—	—	—	6
gehärtet . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	0,61	—	18
gehärtet . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,56	—	—	16

δ) Zusammenfassung der Versuche.

Die vorstehende Zusammenstellung zeigt, daß die spez. Wärmen von Ricinus-, Erdnuß- und Soyaöl praktisch identisch sind und zwar sind sie bei gleicher Temperatur nahezu gleich der spez. Wärme der freien Stearinsäure, während die spez. Wärme der Oelsäure 5—7% höher liegt. Die spez. Wärmen nehmen mit steigender Temperatur stark zu; in erster Annäherung kann man mit einem linearen Temperaturkoeffizienten der spez. Wärmen rechnen. Interessant ist für die nachfolgende Bestimmung der Hydrierwärme die große Differenz, die zwischen den spez. Wärmen der Oelsäure und der Stearinsäure besteht. Auf diesen Befund soll erst im Zusammenhang mit der Bestimmung der Hydrierwärme näher eingegangen werden. Die Unterschiede in den spez. Wärmen der drei Neutralöle und ihrer Härtungsprodukte sind nach den bisherigen Untersuchungen nicht so beträchtlich, wie die von Oelsäure und Stearinsäure; doch dürfte dieser Befund dadurch erklärt werden, daß die Bestimmung der spez. Wärmen der gehärteten Produkte mit relativ kleinen Mengen durchgeführt wurde. Die Art der Methode zur Bestimmung der spez. Wärmen bringt es mit sich, daß mit abnehmender Einwage die Genauigkeit der Bestimmung unverhältnismäßig stark abnimmt. Bei der Bestimmung der Hydrierwärme wird sich dieser Fehler nur in untergeordnetem Maße auswirken. Es kann schon jetzt vorweg genommen werden, daß die Abhängigkeit der Hydrierwärme von der Temperatur, die sich ohne eine umfangreiche, spezielle Präzisionsapparatur kaum hinreichend genau bestimmen lassen dürfte, sich auf die Größe der mittleren Hydrierwärme bei weitem stärker auswirkt, als die bei der Bestimmung der spez. Wärme auftretenden Fehler.

e) Versuche zur Bestimmung der Hydrierwärme.

α) Versuchsbeschreibung.

Die Durchführung der Hydrierung lehnte sich im wesentlichen an die Arbeitsweisen, die zur Bestimmung der spez. Wärmen in Anwendung kamen an, und kann aus diesem Grunde mit wenigen Worten zusammengefaßt werden.

Die für eine Hydrierung benötigte Oelmenge, etwa 120 g, wurde in das Calorimetergefäß genau eingewogen, der nach Seite 17—18 hergestellte Katalysator zugegeben und das Ganze nochmals zur Wägung gebracht. Die weiteren Operationen, also die Zusammenstellung der Apparatur und das Anheizen geschahen in der gleichen Weise wie bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen. In einigen Versuchen ging der eigentlichen Hydrierung eine

Bestimmung der spez. Wärmen der Ausgangsmaterialien voraus. Die Bemerkungen in den Versuchsprotokollen weisen darauf hin.

In allen Fällen ging der Hauptreaktion eine Vorperiode voraus, durch welche der Temperaturgang des Systems ermittelt wurde. Die Hauptperiode begann mit dem Augenblick der Wasserstoffzufuhr. Die während der Versuchsdauer konstant gehaltene Strömungsgeschwindigkeit von 50 l pro Stunde konnte innerhalb weniger Sekunden eingestellt werden, sodaß der etwa auftretende Zeitfehler in der Berechnung vernachläßigt werden darf. Mit der Wasserstoffzufuhr begann ein mehr oder weniger starkes, stetiges Ansteigen der Temperatur. Die Temperatur, die in Intervallen von 60 Sekunden abgelesen wurde, stieg bis zu einem Maximum, bei welchem in den meisten Fällen die Hydrierung beendet war. Nach Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr konnte der Gang der Nachperiode bestimmt werden. Meist schloß sich eine Bestimmung der spez. Wärmen der Härtungsprodukte in der auf Seite 21 ff. beschriebenen Weise unmittelbar an. Dadurch ergab sich für die Versuchszusammenstellung ein ganz ähnliches Bild wie bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen. Die Versuchsprotokolle bestehen auch hier im wesentlichen aus vier Spalten. In der ersten Rubrik ist wieder fortlaufend die Zeit in Minuten gegeben, in der zweiten die abgelesene Temperatur, in der dritten die zwischen je zwei Beobachtungen auftretende Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$, während die vierte Spalte für Bemerkungen bestimmt ist. Hier finden sich die Angaben über Heizung (für die erwähnte Bestimmung der spez. Wärmen), Beginn und Ende der Wasserstoffzufuhr und die Zeitpunkte der Probenahme. Am Kopf der Protokolle sind die übrigen notwendigen Angaben über Größe der Einwage, Menge des zugesetzten Katalysators, Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, Kennzahlen des Ausgangsproduktes und Gewicht der entnommenen Proben vermerkt. Veranschaulicht wird der Gesamtverlauf der Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit durch die jeweils den einzelnen Versuchen beigegebenen Kurventafeln.

Diese Temperatur-Zeit-Kurven geben noch keinen Aufschluß über den Grad der während der Reaktion eingetretenen Absättigung durch Wasserstoff. Um diesen bestimmen zu können, mußten in bestimmten Zeiten Proben entnommen werden. Bei der Probenahme war besonders darauf zu achten, daß durch die eingeführte Pipette keine unerwünschte Abkühlung des Systems eintrat, weiterhin, daß die Menge der entnommenen Probe genau bestimmt wurde. Man ging deshalb nach anfänglichen Mißerfolgen wie folgt vor: eine kleine Kugelpipette von etwa 2 ccm Fassungsvermögen und bekanntem Gewicht, deren Spitze als

20 cm lange Kapillare ausgebildet war, wurde durch die hierfür seitlich im Deckel des Calorimeters vorgesehene Oeffnung eingeführt, durch Ansaugen in dem Intervall von 5 Sekunden vor der vollen Minute bis 5 Sek. nach der vollen Minute gefüllt und zur Wägung gebracht. Nach dem Abfiltrieren des Fettes von dem Katalysator wurde die Jodzahl ermittelt.

Die Jodzahlbestimmung geschah in üblicher Weise nach den beiden in den Einheitsmethoden[43]) beschriebenen Verfahren von Kaufmann und Hanus. Es wurden beide Verfahren herangezogen, um von den Bestimmungsmethoden möglichst unabhängige Werte zu erhalten. Die nach den beiden Methoden erhaltenen Werte sind unter Berücksichtigung der Beobachtungsfehler praktisch identisch. Die Jodzahlen sind im Anschluß an die Versuchsergebnisse tabellarisch zusammengestellt.

α) Versuchsauswertung.

Die beobachteten Temperaturerhöhungen waren zunächst für den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu korrigieren. Dies geschah in der gleichen Weise wie bei der Bestimmung der spez. Wärme (s. S. 27 ff.). Weiterhin mußte für die Erwärmung des in das Reaktionsgut eintretenden Wasserstoffs, die bei der beschriebenen Versuchsanordnung zum größten Teil vor Eintritt in das Oel erfolgte, eine entsprechende Korrektion in Rechnung gesetzt werden. Für die Erwärmung des Wasserstoffs von der Zimmertemperatur ϑ_2 bis auf die mittlere Reaktionstemperatur ϑ_1 wird eine bestimmte Wärmemenge verbraucht. Die spezifische Wärme für Wasserstoff bei konstantem Druck beträgt 0,30. Strömt also der Wasserstoff in dem Zeitintervall $(t_2—t_1)$ Minuten mit einer Geschwindigkeit von a Liter pro Stunde in das Reaktionsgemisch, so ist zu seiner Erwärmung ein Betrag von

$$\frac{a \cdot (t_2 - t_1) \cdot 0{,}30 \cdot (\vartheta_1 - \vartheta_0)}{60} \text{ cal}$$

notwendig. Dieser Betrag ist der aus der Temperaturerhöhung ΔT des Systems $(Ww + c_m \cdot e)$ berechneten Wärmemenge hinzuzufügen. Die Summe beider ergibt die für ein bestimmtes Zeitintervall entwickelte Wärmemenge Q.

Aus dieser Wärmemenge Q und den Jodzahlen $J.Z._A$ des Ausgangsproduktes und $J.Z._P$ einer Probe soll nun die Wärmemenge berechnet werden, die sich für die Anlagerung eines Moles Wasserstoff ergibt. Die Menge des angelagerten Wasserstoffs ist proportional der Jodzahlabnahme. Unter Vernachlässigung des

[43]) Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie. Berlin 1930.

kleinen Fehlers, der sich aus der Gewichtsvermehrung durch den angelagerten Wasserstoff ergibt, gestaltet sich die Berechnung in der nachfolgenden einfachen Weise:

Die Jodzahlabnahme

$$\Delta \text{ J. Z.} = (\text{J. Z.}_{A} - \text{J. Z.}_{p})$$

ist äquivalent der an 100 g Fett angelagerten Menge Wasserstoff. Die insgesamt angelagerte Menge Wasserstoff beträgt danach

$$\frac{e}{100} \cdot \Delta \text{ J. Z. g,}$$

wenn e die Größe der Einwage in g bezeichnet. Der Anlagerung von einem Mol Wasserstoff an 100 g Substanz würde eine Jodzahlabnahme von 253,8 (Molekulargewicht des Jods) entsprechen. Die während der Hydrierung auf die eingewogene Menge bezogene Absättigung durch Wasserstoff in Molen Wasserstoff ausgedrückt, im nachfolgenden „molekulare Absättigung" S_M genannt, beträgt:

$$S_M = \frac{e \cdot \Delta \text{ J. Z.}}{100 \cdot \text{J.}_2}$$

Die für die Anlagerung von einem Mol Wasserstoff auftretende Wärmetönung, die als „molekulare Hydrierwärme" QH_2 bezeichnet wird, berechnet sich endlich:

$$Q_{H_2} = \frac{Q}{S_M}$$

Die nach diesem Schema errechneten Hydrierwärmen sind mit den experimentellen Unterlagen in der nachstehenden Zusammenstellung der Versuchsergebnisse vereinigt.

γ) Versuchsergebnisse.

Tabelle Nr. 15
Versuch Nr. 7

Hydrierung von Oelsäure. Einwage: 125 g Oelsäure + 7 g Katalysator. Wasserstoff: 50 Liter pro Stunde. Jodzahl: 87,2; Proben je 2 g.

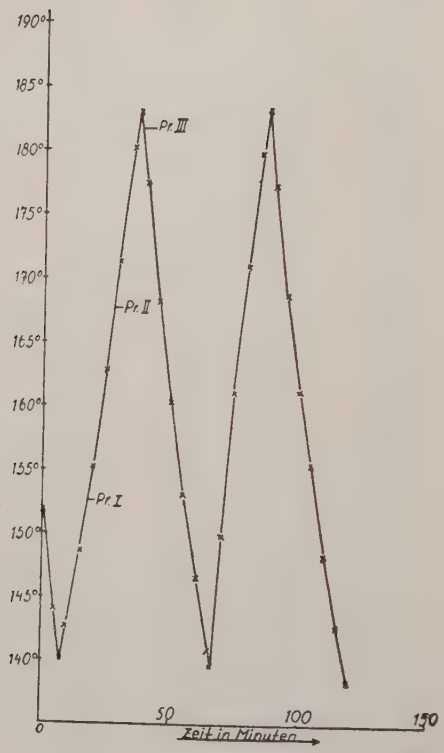
Zeit in Min.	Temperatur	Δ ϑ	Bemerkungen
0	152,00	—	
1	150,20	1,80	
2	148,50	1,70	
3	146,90	1,60	
4	145,40	1,50	
5	144,00	1,40	
6	142,60	1,40	
7	141,30	1,30	
8	140,10	1,20	Wasserstoff
9	141.20	1,10	angestellt
10	142,80	1,60	
11	144,60	1,80	
12	145.80	1,20	
13	146,80	1,00	
14	147,80	1,00	
15	148,80	1,00	
16	150 00	1,20	
17	151,20	1,20	
18	152,60	1,40	Probe I
19	153,90	1,30	entnommen
20	153,30	1,40	
21	156,75	1,45	
22	158,25	1,50	
23	159,80	1,55	
24	161,30	1,50	
25	162,80	1,50	
26	164,40	1,60	
27	166,00	1,60	
28	167,60	1,60	Probe II
29	169,40	1,80	entnommen
30	171,20	1,80	
31	172,90	1,70	
32	174,70	1,80	
33	176,50	1,80	
34	178,30	1,80	
35	180,10	1,80	
36	181,60	1,50	
37	182,80	1,20	Probe III
38	182,60	0,80	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
39	179,40	2,20	entnommen
40	177,40	2,00	
41	175,40	2.00	
42	173,40	2,00	Wasserstoff
43	171,60	1,80	abgestellt
44	169,80	1,80	
45	168,10	1,70	
46	166,40	1,70	
47	164,80	1,50	
48	163,20	1,60	
49	161,70	1,50	
50	160,20	1,50	
51	158,70	1,50	
52	157,20	1,50	
53	155,80	1,40	
54	154,40	1,40	
55	153,00	1,40	
56	151,70	1,30	
57	150,40	1,30	
58	149 10	1,30	
59	147,80	1,30	
60	146,60	1,20	
61	145,40	1,20	
62	144,20	1,20	
63	143,00	1,20	
64	141,85	1,15	
65	140,70	1,15	
66	139,60	1,10	Heizung
67	142,00	2,60	angestellt
68	144,70	2,70	1,07 Amp.
69	147,30	2,60	"
70	149,80	2,50	"
71	152,20	2,40	"
72	154,50	2,30	"
73	156,70	2,20	"
74	158,90	2,20	"
75	161,00	2,10	"
76	163,00	2,00	"
77	165,00	2,00	"
78	167,00	2,00	"
79	169 00	2,00	"
80	170,90	1,90	"
81	172,70	1,80	"
82	174,50	1,80	"
83	176,20	1,70	"
84	177,90	1,70	"
85	179,60	1,70	"
86	181,30	1,70	"
87	183,00	1,70	Heizung

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
88	181,10	1,90	abgestellt
89	179,10	2,00	
90	177,10	2,00	
91	175,30	1,80	
92	173,50	1,80	
93	171,80	1,70	
94	170,10	1,70	
95	168,50	1,60	
96	166,90	1,60	
97	165,40	1,50	
98	163,90	1,50	
99	162,40	1,50	
100	161,00	1,40	
101	159,60	1,40	
102	158,30	1,30	
103	157,00	1 30	
104	156,70	1,30	
105	155,40	1,30	
106	154,10	1,30	
107	151,80	1,30	
108	150,60	1,20	
109	149,40	1,20	
110	148,20	1,20	
111	147,60	1,10	
112	146,60	1,10	
113	144,90	1,10	
114	143,80	1,10	
115	142,70	1,10	
116	141,60	1,10	
117	140,50	1,10	
118	139,50	1,00	
119	148 50	1,00	

Kurventafel Nr. 8

Versuch Nr. 7



Auswertung des Versuches.

1. Mittlere spezifische Wärme (c_m) des Endproduktes.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	Δ T	Q_s	Ww [44]	e
140—180°	160°	0,596	23,35	1,07	21	4,184	79,70	101,3	30,3	119

[44]) Ww = 28,6 + 1,7 = 30,3

2. Hydrierwärme von Oelsäure.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	87,2 ⎫ Δ J. Z.
Jodzahl der Probe I	=	60,1 ⎭ 27,1
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	=	25,3°
Mittleres Gewicht e	=	125,00 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	77,5 cal
Ww	=	68,6 „
Kohle	=	1,7 „
Q_s	=	107,8 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	2730 „
Korrektur für Wasserstoff	=	325 „
Gesamtwärmemenge Q	=	3055 cal
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{125 \cdot 27\,1}{100 \cdot 253,8}$	=	0,1333
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3055}{0,1333}$	=	22,9 k cal

b) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe II

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	87,2 ⎫ Δ J. Z.
„ der Probe II	=	31,1 ⎭ 56,1
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	55,8°
Mittleres Gewicht e	=	124,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	76,8 cal
W_w	=	30,3 „
Q_s	=	107,1 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	5975 „
Korrektur für Wasserstoff	=	695 „
Gesamtwärmemenge Q	=	6670 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{124 \cdot 56,1}{100 \cdot 253,8}$	=	0,275
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{6670}{0.275}$	=	24,3 k cal

c) Zwischen Probe I und Probe II

Jodzahl der Probe I	=	60,1 | Δ J. Z.
„ „ „ II	=	30,1 / 29,0
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	$30,5^0$
Mittleres Gewicht e	=	123,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	76,3 cal
W_w	=	30,3 „
Q_s	=	106,6 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	3250
Korrektur für Wasserstoff	=	362 „
Gesamtwärmemenge Q	=	3612 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{123 \cdot 29,0}{100 \cdot 253,8}$	=	0,1404
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3612}{0,1404}$	=	25,7 k cal

d) Zwischen Probe II und Probe III

Jodzahl der Probe II	=	30,1 | Δ J. Z.
„ „ „ III	=	0,6 / 29,5
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	31,25
Mittleres Gewicht e	=	121,0
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	75,0 cal
W_w	=	30,3 „
Q_s	=	105,3 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	319 „
Korrektur für Wasserstoff	=	388 „
Gesamtwärmemenge Q	=	3707 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{121 \cdot 31,52}{100 \cdot 253,8}$	=	0,1407
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3707}{0,1407}$	=	26,4 k cal

e) Zwischen Ausgangsmaterial und Probe III

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	87,2	Δ J. Z.
„ der Probe III	=	0,6	86,6
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	88,25	
Mittleres Gewicht e	=	123 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62	
$c_m \cdot e$	=	76,3 cal	
W_w	=	30,3 „	
Q_s	=	106,6 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	9400 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	1090 cal	
Gesamtwärmemenge Q	=	10490 „	

Molekulare Absättigung $S_M = \frac{123 \cdot 86,6}{100 \cdot 253,8} = 0,419$

Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{10490}{0,419} = 25,0$ k cal

Tabelle Nr. 16

Versuch Nr. 8

Hydrierung von Oelsäure.

Einwage: 121 g Oelsäure + 7 g Katalysator; Wasserstoff 50 l pro Stunde.

Jodzahl 87,2; Proben je 2 g

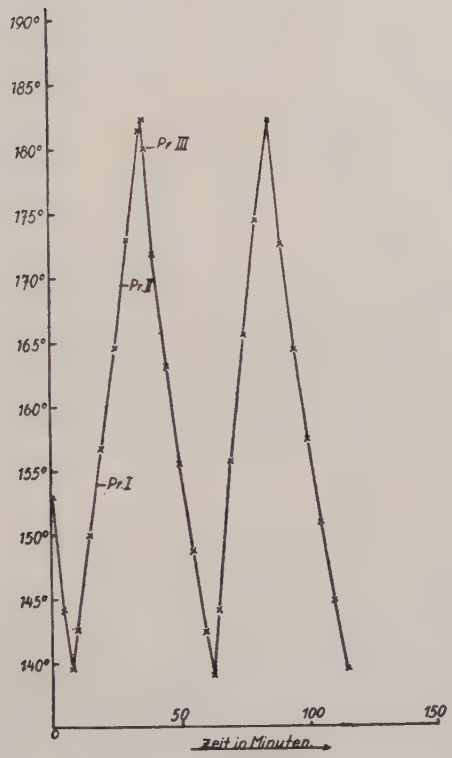
Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Bemerkungen
0	153,00	—	
1	151,20	1,80	
2	149,40	1,80	
3	147,60	1,80	
4	145,80	1,80	
5	144,20	1,60	
6	142,60	1,60	
7	141,10	1,50	
8	139,60	1,50	Wasserstoff
9	140,60	1,00	angestellt
10	142,60	2,00	
11	144,70	2,10	
12	146,30	1,60	
13	147,60	1,30	
14	148,90	1,30	
15	150,10	1,20	
16	151,30	1,20	
17	152,60	1,30	
18	154,00	1,40	Probe I
19	155,40	1,40	entnommen
20	156,80	1,40	
21	158,30	1,50	
22	159,80	1,50	
23	161,40	1,60	
24	163,00	1,60	
25	164,60	1,60	
26	166,20	1,60	
27	167,80	1,60	
28	169,50	1,70	Probe II
29	171,30	1,80	entnommen
30	173,10	1,80	
31	174,90	1,80	
32	176,70	1,80	
33	178,50	1,80	
34	180,20	1,70	
35	181,75	1,55	
36	182,20	0,45	Probe III

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Bemerkungen
37	180,10	2,10	entnommen Wasserstoff ab
38	176,80	3,30	
39	173,80	3,00	
40	171,90	1,90	
41	170,10	1,80	
42	168,30	1,80	
43	166,50	1,80	
44	164,80	1,70	
45	163,20	1,60	
46	161,60	1,60	
47	160,00	1,60	
48	158,50	1,50	
49	157,00	1,50	
50	155,50	1,50	
51	154,10	1,40	
52	152,70	1,40	
53	151,40	1,30	
54	150,10	1,30	
55	148,80	1,30	
56	147,50	1,30	
57	146,20	1,30	
58	144,90	1,30	
59	143,70	1,20	
60	142,50	1,20	
61	141,30	1,20	
62	140,15	1-15	
63	139,00	1,15	Heizung
64	141,40	2,40	angestellt
65	144,10	2,70	1,04 Amp.
66	147,60	2,50	„
67	149,00	2,40	„
68	151,30	2,30	„
69	153,60	2,30	„
70	155,80	2,20	„
71	157,90	2,10	„
72	160,00	2.10	„
73	161,90	1,90	„
74	163,80	1,90	„
75	165,70	1,90	„
76	167,60	1,90	„
77	169,40	1,80	„
78	171,10	1,70	„
79	172,80	1,70	„
80	174,40	1,60	„
81	176,00	1,60	„
82	177,60	1,60	„
83	179,20	1,60	„
84	180,80	1,60	„
85	182,30	1,50	Heizung

Zeit in Min.	Temperatur		Bemerkungen
86	180,40	1,90	abgestellt
87	178,30	2,10	
88	176,30	2,00	
89	174,40	1,90	
90	172,60	1,80	
91	170,90	1,70	
92	169,20	1,70	
93	167,50	1,70	
94	165,90	1,60	
95	164,40	1,50	
96	163,00	1,40	
97	161,60	1,40	
98	160.20	1,40	
99	158,80	1,40	
100	157,40	1,40	
101	156,10	1,30	
102	154,80	1,30	
103	153,50	1,30	
104	152,20	1,30	
105	150,90	1,30	
106	149,60	1,30	
107	148,40	1,20	
108	147,20	1,20	
109	146,00	1,20	
110	144,90	1,10	
111	143,80	1,10	
112	142,70	1,10	
113	141,60	1,10	
114	140,60	1,00	
115	139,60	1,00	

Kurventafel Nr. 9

Versuch Nr. 8



Auswertung des Versuches.

1. Mittlere spez. Wärme (c_m) des Endproduktes.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	Δ T	Q_s	Ww	e
140—180°	160°	0,604	23,35	1,04	22	4,184	79,8	99,8	30,3	115

2. Hydrierwärme von Oelsäure.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	87,2 ⎫ Δ J. Z.
„ der Probe I	=	57,8 ⎭ 29,4
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	28,33°
Mittleres Gewicht e	=	121,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	75,0 cal
W_w	=	30,3 „
Q_s	=	105,3 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	2980 „
Korrektur für Wasserstoff	=	325 „
Gesamtwärmemenge Q	=	3305 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{121 \cdot 29,4}{100 \cdot 253,8}$	=	0,1403
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3305}{0,1403}$	=	23,5 k cal

b) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe II

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	87,2 ⎫ Δ J. Z.
„ der Probe II	=	22,9 ⎭ 59,3
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	60,6°
Mittleres Gewicht e	=	120,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	74,4 cal
W_w	=	30,3 „
Q_s	=	104,7 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	6300 „
Korrektur für Wasserstoff	=	695 „
Gesamtwärmemenge Q	=	6995 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{120 \cdot 59,3}{100 \cdot 253,8}$	=	0,281
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{6995}{0,281}$	=	24,9 k cal

c) Zwischen Probe I und Probe II

Jodzahl der Probe I	=	57,8 ⎫ Δ J. Z.
„ der Probe II	=	27,9 ⎭ 29,9
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	32,2°
Mittleres Gewicht e	=	119,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	73,8 cal
W_w	=	30,3 „
Q_s	=	104,1 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	3370 „
Korrektur für Wasserstoff	=	362 „
Gesamtwärmemenge	=	3732 „

Molekulare Absättigung $S_M = \frac{119 \cdot 29,9}{100 \cdot 253,8}$ = 0,1404

Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3732}{0,1404}$ = 26,5 k cal

d) Hydrierwärme zwischen Probe II und Probe III

Jodzahl der Probe II	=	27,9 ⎫ Δ J. Z.
„ „ „ III	=	0,4 ⎭ 27,5
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	27,25°
Mittleres Gewicht e	=	117,0 g
Mittleres spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	73,1 cal
W_w	=	30,3 „
Q_s	=	103,4 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	2815 „
Korrektur für Wasserstoff	=	388 „
Gesamtwärmemenge Q	=	3203 „

Molekulare Absättigung $S_M = \frac{117 \cdot 27,5}{100 \cdot 253,8}$ = 0,1268

Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3203}{0,1268}$ = 25,3 k cal

e) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe III

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	87,2 ⎫ Δ J. Z.
„ der Probe III	=	0,4 ⎭ 86,8
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	87,97°
Mittleres Gewicht e	=	119,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	73,8 cal.
W_w	=	30,3 „
Q_s	=	104,1 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	9150 „
Korrektur für Wasserstoff	=	1090 „
Gesamtwärmemenge Q	=	10240 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{119 \cdot 86,8}{100 \cdot 253,8}$	=	0,408
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{10240}{0,408}$	=	25,1 k cal

Tabelle Nr. 17

Jodzahlen und Rhodanzahlen für die Hydrierungsprodukte von Oelsäure.

Bezeichnung	Jodzahl-Mittel-Wert	Versuchsdaten. Einwage in g	vorgelegte ccm n/10 Halogen	zurücktitrierte ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	verbrauchte ccm n/10 Halogen	f = Faktor der $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Jodzahl
Ausgangsmaterial	87,2	0,1786	36,16	24,30	11,86	1,033	87,1 K
		0,0850	36,16	30,58	5,58	1,033	86,2 „
		0,1467	36,16	26,46	9,70	1,033	86,7 „
		0,1776	39,37	27,45	11,92	1,036	88,3 H
		0,1354	39,37	30,30	9,07	1,036	88 1 „
	Rh. Z.						
	78,8	0,1017	18,35	12,23	6,12	1,033	79,0 K
		0,1083	18,35	11,86	6,49	1,033	78,6 „
V. 7 Pr. I	60,1	0,1750	37,10	29,20	7,9	1,036	59,4 H
		0,1530	37,10	30,20	6,9	1,033	59,4 „
		0,2223	36,16	25,87	10,29	1,036	60,8 K
		0,1666	36,16	28,40	7,76	1,036	61,0 „
V. 7 Pr. II	31,1	0,3434	36,14	27,81	8,33	1,033	31,8 K
		0,2780	36,14	29,43	6.71	1,033	31,6 „
		0,1917	37,10	32,65	4,45	1,036	30,6 H
		0,1489	37,10	33,65	3,45	1,036	30,4 „
V. 7 Pr. III	0,6	0,1508	37,10	37,03	0,07	1,036	0,61„
		0,1576	37,10	37,02	0,08	1,036	0,62„
		0,2172	36,16	36,05	0,11	1,033	0,66K
		0,2983	36,16	36,03	0,13	1,033	0,57„
V. 8 Pr. I	57,8	0,2532	36,16	24,91	11,25	1,033	58,3 K
		0,4068	36,16	17,97	18,19	1,033	58,5 „
		0,1596	37,10	30,15	6,95	1,036	57,3 H
		0,1587	37,10	30,20	6,90	1.036	57,2 „
V. 8 Pr. II	27,9	0,1558	39,37	36,70	3,37	1,036	28,6 „
		0,1753	39.37	35,65	3,72	1,036	27,9 „
		0,4191	36,16	27,55	8,83	1,033	27,6 K
		0,2358	36,16	31,19	4,97	1,033	27,6 „
V. 8 Pr. III	0,4	0,3246	36,16	36,06	0,10	1,033	0,40„

Tabelle Nr. 18

Versuch Nr. 9

Hydrierung von Ricinusöl.

Einwage: 121 g Ricinusöl + 6 g Katalysator; Wasserstoff 25 l pro Stunde.

Jodzahl 84,8; Proben je 2 g.

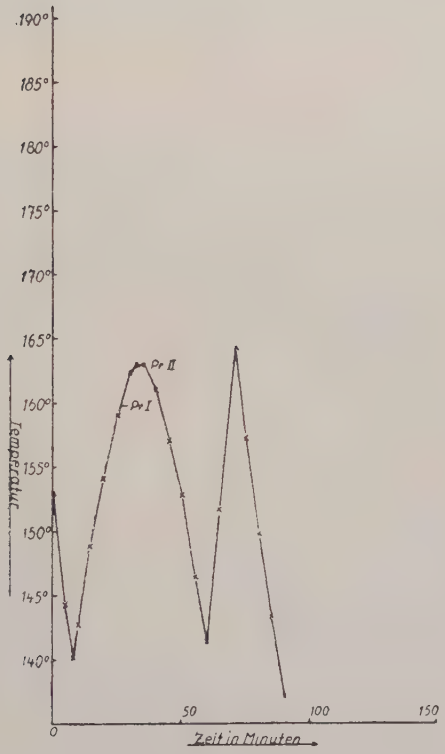
Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
0	153,00	—	
1	151,00	2,00	
2	149,00	2,00	
3	147,40	1,60	
4	145,80	1,60	
5	144,30	1,50	
6	142,85	1,45	
7	141,45	1,40	
8	140,20	1,25	Wasserstoff
9	141,00	0,80	angestellt
10	142,80	1,80	
11	144,20	1,40	
12	145,50	1,30	
13	146,70	1,20	
14	147,80	1,10	
15	148,90	1,10	
16	150,00	1,10	
17	151,00	1,00	
18	152,10	1,05	
19	153,15	1,00	
20	154,15	1,00	
21	155,15	1,00	
22	156,15	1 00	
23	157,15	1,00	
24	158,05	0,90	
25	158,95	0,90	
26	159,85	0,90	Probe I
27	160,70	0,85	entnommen
28	161,40	0,70	
29	162,00	0,60	
30	162,40	0,40	
31	162.80	0,40	
32	163,00	0,20	
33	163,10	0,10	Probe II
34	163,10	0,00	entnommen
35	163,05	0,05	
36	162,85	0,20	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
37	162,50	0,35	
38	162,10	0,40	
39	161,60	0,50	
40	161,00	0,60	
41	160,35	0,65	
42	159,60	0,75	
43	158,80	0,80	
44	157,90	0,90	
45	157,00	0,90	
46	156,10	0.90	
47	155,10	1,00	
48	154,10	1,00	Wasserstoff
49	153,50	0,50	abgestellt
50	152,90	0,60	
51	151,80	1,10	
52	150,50	1,30	
53	149,10	1,40	
54	147,70	1,40	
55	146,40	1,30	
56	145,10	1,30	
57	143,80	1,30	
58	142,50	1,30	
59	141,30	1,20	
60	141,10	1,20	Heizung
61	142,10	1,00	angestellt
62	144,70	2,60	1,02 Amp.
63	147,10	2 40	„
64	149,40	2,30	„
65	151,60	2,20	„
66	153,80	2,20	„
67	156,00	2,20	„
68	158,20	2,20	„
69	160,30	2,10	„
70	120,40	2,00	„
71	164,30	2,00	Heizung
72	162,60	1,70	abgestellt
73	160,80	1,80	
74	159,00	1,80	
75	157,30	1,70	
76	155,70	1,60	
77	154,10	1,60	
78	152,60	1.50	
79	151,20	1,40	
80	149,80	1,40	
81	148,40	1,40	
82	147,10	1,30	
83	145,80	1,30	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
84	144,50	1,30	
85	143,25	1.25	
86	152,00	1,25	
87	140,80	1,20	
88	139.60	1,20	
89	138,40	1,20	
90	137,20	1,20	

Kurventafel Nr. 10

Versuch Nr. 9



Auswertung des Versuches.

1. Mittlere spez. Wärme (c_m) des Endproduktes.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	t	Δ T	Q s	Ww	e
140—160°	150°	0,56	23,35	1,02	11	4,184	39,09	96,1	30[44])	117

2. Hydrierwärme von Ricinusöl

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 84,8	Δ J. Z.
„ der Probe I	= 41,4	43,4
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 45,9°	
Mittleres Gewicht e	= 121,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,58	
$c_m \cdot e$	= 70,1 cal.	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 101,1 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 4510 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 310 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 4820 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{121 \cdot 43,4}{100 \cdot 253\,8}$	= 0,207	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{4820}{0,207}$	= 23,3 k cal	

[44]) Ww = 28,6 + 1,4

b) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe II

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 84,8	Δ J. Z.
„ der Probe II	= 28,5	56,3
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 60,8°	
Mittleres Gewicht e	= 120,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,58	
$c_m \cdot e$	= 69,6 cal.	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 99,6 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 6100 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 440 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 6540 „	

Molekulare Absättigung $S_M = \frac{120 \cdot 56,3}{100 \cdot 253,8}$ = 0,266

Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{6540}{0,266}$ = 24,8 k cal

c) Zwischen Probe I und Probe II

Jodzahl der Probe I	= 41,4	Δ J. Z.
„ der Probe II	= 28,5	12,9
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 14,75°	
Mittleres Gewicht e	= 119,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 70,2 cal.	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 102,2 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 1480 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 130 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 1610 „	

Molekulare Absättigung $S_M = \frac{119 \cdot 12,9}{100 \cdot 253,8}$ = 0,0604

Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{1610}{0,0604}$ = 26,6 k cal

d) Zwischen Probe II und Endprodukt

Jodzahl der Probe II	= 28,5	Δ J. Z.
„ des Endproduktes	= 14,8	13,7
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 14,0°	
Mittleres Gewicht e	= 117,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,58	
$c_m \cdot e$	= 67,9 cal.	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 97,9 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 1370 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 275 „	
Gesamtwarmemenge Q	= 1645 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{117 \cdot 13,7}{100 \cdot 253,8}$	= 0,0637	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_3} = \frac{1645}{0,0637}$	= 25,8 k cal	

e) Zwischen Ausgangsmaterial u. Endprodukt

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 84,8	Δ J. Z.
„ des Endproduktes	= 14,8	70,0
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 74,8°	
Mittleres Gewicht e	= 119,0 g	
Mittlere spez, Wärme c_m	= 0,58	
$c_m \cdot e$	= 69,0 cal.	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 99,0 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 7410 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 675 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 8085 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{119 \cdot 70}{100 \cdot 253,8}$	= 0,329	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{8085}{0,329}$	= 24,6 k cal	

Tabelle Nr. 19

Versuch Nr. 10

Hydrierung von Ricinusöl.

Einwage: 121 g Ricinusöl + 6 g Katalysator.

Wasserstoff: 50 l pro Stunde. Jodzahl: 84,8; Proben: je 2 g.

Zeit in Min.	Temperatur	Δ ϑ	Bemerkungen
0	154,00	—	Wasserstoff
1	151,30	2,70	
2	149,00	2,30	
3	147,10	1,90	
4	145,20	1,90	
5	143,40	1,80	
6	141,70	1,70	
7	140,00	1,70	
8	139,40	0,60	angestellt
9	140,40	1,00	
10	141,90	1,50	
11	143.60	1,70	
12	145,20	1,60	
13	146,60	1,40	
14	148,00	1,40	
15	149,35	1,35	
16	150,70	1,35	
17	152,10	1,40	
18	153,50	1.40	
19	154,85	1,35	
20	156.20	1,35	
21	157,70	1,50	
22	159 10	1,40	Probe I
23	160,50	1,40	entnommen
24	161.90	1,40	
25	163,30	1,40	
26	164,70	1,40	
27	166,10	1.40	
28	167,50	1,40	
29	168.90	1,40	
30	170,30	1.40	
31	171,20	0,90	
32	171,70	0,50	
33	171,70	0,00	
34	171,20	0,50	
35	170,40	0,80	Probe II
36	169,10	1,30	entnommen
37	167,70	1,40	
38	166,10	1,60	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Bemerkungen
39	164,50	1,60	
40	162,90	1,60	
41	161,30	1,60	
42	159,70	1,60	
43	158,10	1,60	
44	156,50	1,60	
44	154,90	1,60	
46	153,40	1,50	
47	152.10	1,30	Wasserstoff
48	150,90	1,20	abgestellt
49	149,70	1,20	
50	148,50	1,20	
51	147,40	1,10	
52	146,30	1,10	
53	145,10	1,20	
54	144,00	1,10	
55	142,90	1,10	
56	141,80	1,10	
57	140,70	1,10	
58	139,60	1,10	Heizung
59	144,00	4,40	angestellt
60	149,40	5.40	1,37 Amp.
61	154,60	5,20	"
62	159,40	4,80	"
63	163,80	4,40	"
64	168,20	4,40	"
65	172,40	4,20	Heizung
66	170,90	1,50	abgestellt
67	168,60	2,30	
68	166,50	2,10	
69	164,60	1,90	
70	162,70	1,90	
71	161,00	1,70	
72	159,30	1,70	
73	157,70	1,60	
74	156,20	1,50	
75	154,70	1,50	
76	153,30	1,40	
77	151,90	1,40	
78	150,50	1,40	
79	146,10	1,40	
80	147,90	1,30	
81	146 50	1,30	
82	145,20	1,30	
83	144,00	1,20	
84	142,80	1,20	
85	141,60	1,20	

Zeit in Min.	Temperatur		Bemerkungen
86	140,45	1,15	
87	139,30	1,15	
88	138,20	1,10	
89	137,10	1,10	
90	136,00	1,10	

Kurventafel Nr. 11

Versuch Nr. 10

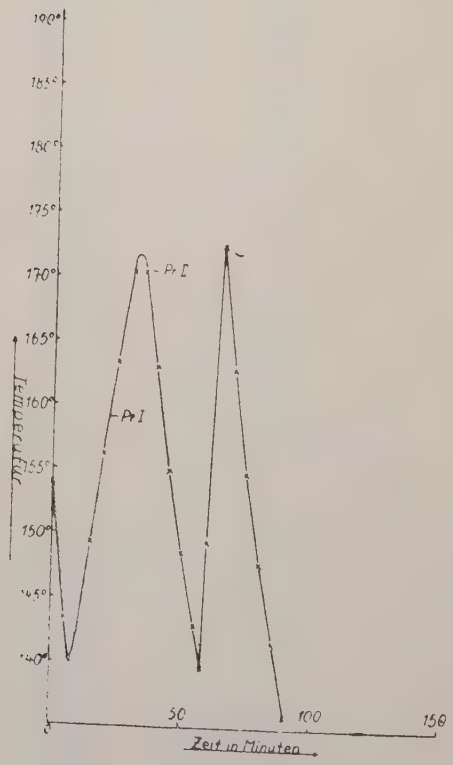


Tabelle Nr. 20

Auswertung des Versuches.

1. Mittlere spez. Wärme (c_m) des Endproduktes.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	ΔT	Q_s	Ww	e
140—170°	155°	0,60	23,35	1,37	7	4,184	43,9	100,1	30,0[45]	117

2. Hydrierwärme von Ricinusöl.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 84,8	Δ J. Z.
„ der Probe II	= 44,9	39,9
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 39,65°	
Mittleres Gewicht e	= 121,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 71,4 cal.	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 101,4 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 4020 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 530 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 4550 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{121 \cdot 39,9}{100 \cdot 253,8}$	= 0.191	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{4550}{0,191}$	= 23,8 k cal	

[45]) Ww = 28,6 + 1,4

b) Zwischen Probe I und Probe II

Jodzahl der Probe I	= 44,9	ΔJ. Z.
„ der Probe II	= 10,1	34,8
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 34.4°	
Mittleres Gewicht e	= 119,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 71,4 cal.	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 101,4 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 3490 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 510 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 4000 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{119 \cdot 34,8}{100 \cdot 253,8}$	= 0,164	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{4000}{0,164}$	= 24,4 k cal	

c) Zwischen Ausgangsprodukt u. Endprodukt

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 84,8	ΔJ. Z.
„ des Endproduktes	= 2,1	82,7
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 73,6°	
Mittleres Gewicht e	= 120,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 70,8 cal.	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 100,8 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 7400 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 1030 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 8430 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{120 \cdot 82,7}{100 \cdot 253,8}$	= 0,391	
Molekulare Hydrierwärme Q_{H_2} =	= 21,5 k cal	

Tabelle Nr. 21

Versuch Nr. 11

Hydrierung von Ricinusöl.

Einwage: 130 g Ricinusöl + 6 g Katalysator

Wasserstoff: 51 l pro Stunde. Jodzahl: 84,8; Proben je 2 g.

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
0	156,00	—	
1	154,70	1,30	
2	153,45	1,25	
3	152,25	1,20	
4	151,10	1,15	
5	150,00	1,10	
6	148,90	1,10	
7	147,80	1,10	
8	146.70	1,10	
9	145 65	1,05	
10	144,60	1,05	
11	143,60	1,00	
12	142,60	1,00	
13	141,60	1,00	
14	140,60	1,00	Heizung
15	147,40	6,80	angestellt
16	155,10	7,70	1,07 Amp.
17	162,40	7,30	Heizung
18	161,50	0,90	abgestellt
19	159.75	1,75	
20	158,25	1,50	
21	156,75	1,50	
22	155,40	1,35	
23	154,05	1,35	
24	152,80	1,25	
25	151,55	1,25	
26	150,35	1,20	
27	149,20	2,15	
28	148,05	1.15	
29	146,90	1,15	
30	145,80	1,10	
31	144,75	1,05	
32	143,70	1,05	
33	142,65	1,05	
34	141,62	1,03	
35	140,60	1,02	
36	139,58	1,02	
37	138,56	1.02	
38	137,55	1,01	
39	136.62	0,93	
40	135.70	0,92	Wasserstoff

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
41	136,70	1,00	angestellt
42	138,60	1,90	
43	140,70	2,10	
44	142,90	2,20	
45	145,00	2,30	
46	147,10	2,10	
47	149,30	2,20	
48	151,50	2,20	
49	153,80	2,30	
50	156,20	2,40	
51	158,70	2,50	
52	161,30	2,60	
53	164,10	2,80	
54	167,10	3,00	
55	170,10	3,00	Probe I
56	173,40	3,30	entnommen
57	176,80	3,40	
58	180,20	3,40	
59	183,30	3,10	
60	185,90	2,60	
61	187,40	1,50	
62	186,60	0,80	Wasserstoff
63	185,50	1,10	abgestellt
64	184,10	1,40	
65	182,50	1,60	
66	180,80	1,70	
67	179,10	1,70	
68	177,40	1,70	
69	175,80	1,60	
70	174,30	1,50	
71	172,80	1,50	
72	171,30	1,50	
73	169,90	1,40	
74	168,50	1,40	
75	167,15	1,35	
76	165,85	1,30	
77	164,60	1,25	
78	163,35	1,25	
79	162,10	1,25	
80	160,90	1,20	
81	159,70	1,20	
82	158,50	1,20	
83	157,35	1,15	
84	156,20	1,15	
85	155,10	1,10	
86	154,00	1,10	
87	152,95	1,05	
88	151,90	1,05	
89	150,85	1,05	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
90	149,80	1,05	
91	148,80	1,00	
92	147,80	1,00	
93	146,80	1,00	
94	145,85	0,95	
95	144,90	0,95	
96	143,95	0,95	
97	143,00	0,95	
98	142,05	0,95	
99	141,10	0,95	
100	140,20	0,90	
101	139,30	0,90	
102	138,45	0,85	
103	137,60	0,85	
104	136,75	0,85	
105	135,90	0,85	Heizung
106	143,00	7,10	angestellt
107	151,00	8,00	1,65 Amp.
108	158,60	7,60	"
109	165,40	6,80	"
110	172,00	6,60	"
111	178,40	6,40	"
112	184,60	6,20	Heizung
113	182,75	1,85	abgestellt
114	180,60	2,15	
115	178,50	2,10	
116	176,65	1,85	
117	174,85	1,80	
118	173,15	1,70	
119	171,50	1,65	
120	169,95	1,55	
121	168,45	1,50	
122	167,00	1,45	
123	165,65	1,35	
124	164,30	1,35	
125	162,95	1,35	
126	161,70	1,20	
127	160,55	1,15	
128	159,40	1,15	
129	158,30	1,10	
130	157,20	1,10	
131	156,10	1,10	
132	155,00	1,10	
133	153,95	1,05	
134	152,90	1,05	
135	151,85	1,05	
136	150,80	1,05	
137	149,80	1,00	
138	148,80	1,00	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
139	147,80	1,00	
140	146,85	0,95	
141	155,90	0,95	
142	144,95	0,95	
143	144,00	0,95	
144	143,05	0,95	
145	142.10	0,95	
146	141,20	0,90	
147	140,30	0,90	
148	139,40	0,90	
149	138,55	0,85	
150	137,70	0,85	

Kurventafel Nr. 12

Versuch Nr. 11

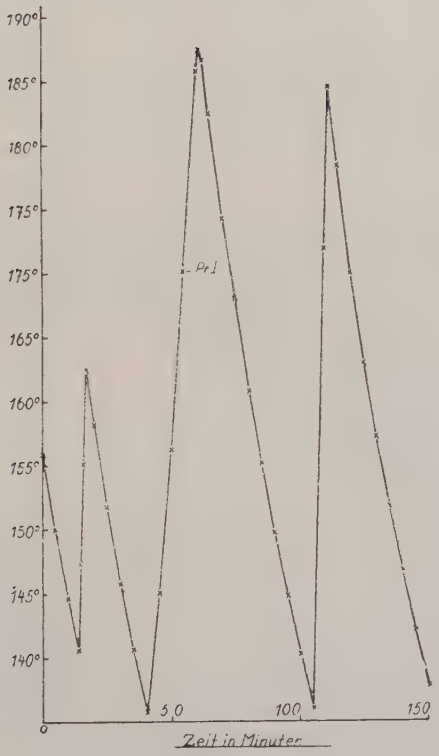


Tabelle Nr. 22

Auswertung des Versuches.

1. Mittlere spez. Wärmen (c_m) des Ausgangs- und Endproduktes.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	ΔT	Q_s	W_w	e
140—160°	150°	0,59	23,25	1,673	3	4,184	26,50	106,5	30,0[46])	130
135—185°	160°	0,61	23,25	1,65	7	4,184	58,7	108,8	30,0	130

2. Hydrierwärme von Ricinusöl.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 84.8)	Δ J. Z.
„ der Probe I	= 34,6)	50,2
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 52,7°	
Mittleres Gewicht e	= 130,0°	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 76,6 cal	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 106,6 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 5610 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 546 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 6156 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{130 \cdot 50,2}{100 \cdot 253,8}$	= 0,258	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{6156}{0,258}$	= 23,85 k cal	

[46]) $Ww = 28,6 + 1,4$

b) Zwischen Probe I und Endprodukt.

Jodzahl der Probe I	=	34,6) Δ J. Z.
„ des Endproduktes	=	4,8) 29,8
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	30,55°
Mittleres Gewicht e	=	128,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	80,4 cal.
W_w	=	30,0 „
Q_s	=	110,4 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	3370 „
Korrektur für Wasserstoff	=	300 „
Gesamtwärmemenge Q	=	3670 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{128,0 \cdot 29,8}{100 \cdot 253,8}$	=	0,151
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3670}{151}$	=	24,3 k cal.

c) Zwischen Ausgangs- und Endprodukt.

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	84,8) Δ J. Z.
„ des Endproduktes	=	4,8) 80,0
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	83,25°
Mittleres Gewicht e	=	129,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,60
$c_m \cdot e$	=	77,4 cal.
W_w	=	30,0 „
Q_s	=	107,4 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	8950 „
Korrektur für Wasserstoff	=	840 „
Gesamtwärmemenge Q	=	9790 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{129 \cdot 80}{100 \cdot 253,8}$	=	0,408
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{9790}{0,408}$	=	24,0 k cal.

Tabelle Nr. 23

Jodzahlen und Rhodanzahlen für die Hydrierungsprodukte von Ricinusöl.

Bezeichnung	Jodzahl Mittelwert	Versuchsdaten: Einwage in g	vorgelegte ccm n/10 Halogen	zurücktitrierte ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	verbrauchte ccm n/10 Halogen	f = Faktor der $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Jodzahl
Ausgangsmaterial	84,8	0,0954	36,16	30,03	6,13	1,033	84,2 K
		0,1545	36,16	26,25	9,91	1,033	84,0 „
		0,2068	36,16	22,82	13,34	1,033	82,6 „
		0,1623	39,37	28,85	10,52	1,036	85,2 H
		0,1413	39,37	30,17	9,20	1,036	85,6 „
	Rh. Z.						
	77,6	0,1088	18,35	11,90	6,45	1,033	77,6 K
		0,1523	18,35	9,34	9,01	1,033	77,6 „
V. 9 Pr. I	41,4	0,2180	38,30	31,45	6,85	1,036	41,3 H
		0,2086	38,30	31,70	6,60	1,036	41,5 „
V 9 Pr. II	28,5	0,2001	36,14	31,84	4,30	1,033	28,2 K
		0,4595	36,14	26,05	10,09	1,033	28,8 „
V. 9 Endpr.	14,8	0,1760	39,37	37,30	2,07	1,036	15,4 H
		0,1631	39,37	37,60	1,77	1,036	14,2 „
V. 10 Pr. 1	44,9	0,3127	39,37	34,80	4,57	1,036	45,3 „
		0,1616	39,37	33,90	5,47	1,036	44.5 „
V. 10 Pr. II	10,1	0,2838	39,37	37,00	2,37	1,036	11,0 „
		0,1369	39,37	38,40	0,97	1,036	9,3 „
V. 10 Endpr.	2,1	0,1527	39,27	39,10	0,27	1,036	2,1 „
V. 11 Pr. I	34,6	0,2702	37,63	30,51	7,12	1,033	34,6 K
		0,2857	37,63	30,13	7,50	1,033	34,5 „
V. 11 Endpr.	4,8	0,8600	37,63	34,45	3,18	1,033	4,85 „

Tabelle Nr. 24

Versuch Nr. 12

Hydrierung von Erdnußöl.

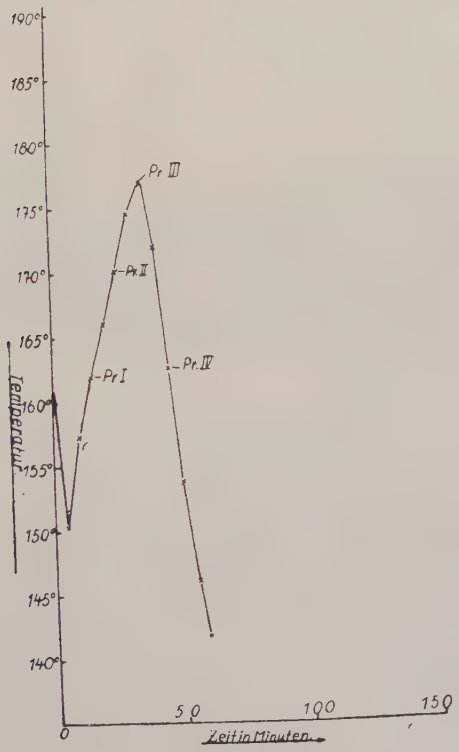
Einwage: 120 g + 7 g Katalysator. Wasserstoff: 25 l pro Stunde.
Jodzahl: 79,8; Gewicht der Proben je 2 g

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
0	161,00	—	
1	158,50	2.50	
2	156,30	2,20	
3	154,20	2,10	
4	152,30	1,90	
5	150,40	1,90	Wasserstoff
6	151,20	0,80	angestellt
7	152,85	1,65	
8	154,45	1,60	
9	155,95	1,50	
10	157,30	1,35	
11	158,50	1,20	
12	159,50	1,00	
13	160,40	0,90	
14	161,20	0,80	
15	162,00	0,80	Probe I
16	162,80	0,80	entnommen
17	163,60	0,80	
18	164,40	0,80	
19	165,20	0,80	
20	166,00	0,80	
21	166,80	0,80	
22	167,60	0,80	
23	168,40	0,80	
24	169,30	0,90	
25	170,20	0,90	Probe II
26	171,10	0,90	entnommen
27	172,00	0,90	
28	172,90	0,90	
29	173,80	0,90	
30	174,60	0,80	
31	175,30	0,70	
32	175,90	0,60	
33	176,50	0,60	
34	176,80	0,30	
35	177,00	0,20	Probe III

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
36	176,80	0,20	entnommen
37	176,15	0,65	
38	175,10	1,05	
39	173,70	1,40	
40	171,95	1,75	
41	170,15	1,80	
42	168,30	1,85	
43	166,40	1,90	
44	164,50	1,90	
45	162,60	1,90	Probe IV
46	160,70	1,90	entnommen
47	158,90	1,80	
48	157,10	1,80	
49	155,40	1,70	
50	153,80	1,60	
51	152,20	1,60	
52	150,60	1,60	
53	149,00	1,60	
54	147,50	1,50	
55	146,00	1,50	
56	144,50	1,50	
57	143,10	1,40	
58	141,70	1,40	

Kurventafel Nr. 13

Versuch Nr. 12



Auswertung des Versuchs.

Hydrierwärme von Erdnußöl.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	79,8)	Δ J. Z.
„ der Probe I	=	55,8)	24,0
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	26,45°	
Mittleres Gewicht e	=	120,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59	
$c_m \cdot e$	=	70,8 cal	
W_w	=	30,3 „	
Q_s	=	101,1 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	2780 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	180 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	2960 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{120 \cdot 24}{100 \cdot 253{,}8}$	=	0,1137	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{2960}{0{,}1137}$	=	26,0 k cal	

b) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe II

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	79,8)	Δ J. Z.
„ der Probe II	=	29,6)	50,2
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	55,65°	
Mittleres Gewicht e	=	118,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59	
$c_m \cdot e$	=	69,6 cal	
W_w	=	30,3 „	
Q_s	=	99,9 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	5560 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	360 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	5920 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{118 \cdot 50{,}2}{100 \cdot 253{,}8}$	=	0,2334	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{5920}{0{,}2334}$	=	25,3 k cal	

c) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe III

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 79,8)	Δ J. Z.
„ der Probe III	= 5,7)	74,1
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 82,8°	
Mittleres Gewicht e	= 116,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 68,4 cal	
W_w	= 30,3 „	
Q_s	= 98,7 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 8172 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 546 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 8718 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{116 \cdot 74,1}{100 \cdot 253,8}$	= 0,3388	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{8718}{0,3388}$	= 25,7 k cal	

d) Zwischen Probe I und Probe II

Jodzahl der Probe I	= 55,8)	Δ J. Z.
„ der Probe II	= 29 6)	26,2
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 29,15°	
Mittleres Gewicht e	= 118,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 69,6 cal	
W_w	= 30,3 „	
Q_s	= 99,9 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 2910 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 180 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 3090 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{118 \cdot 26,2}{100 \cdot 253,8}$	= 0,1215	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3090}{0,1215}$	= 25,4 k cal	

e) Zwischen Probe I und Probe III

Jodzahl der Probe I	=	55,8) Δ J. Z.
„ der Probe III	=	5,7) 50,1
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	56,35°
Mittleres Gewicht e	=	116,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59
$c_m \cdot e$	=	68,4 cal
W_w	=	30,3 „
Q_s	=	98,7 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	5562 „
Korrektur für Wasserstoff	=	360 „
Gesamtwärmemenge Q	=	5922 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{116 \cdot 50,1}{100 \cdot 258,3}$	=	0,2285
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{5922}{0,2285}$	=	25,9 k cal

f) Zwischen Probe I und Probe IV

Jodzahl der Probe I	=	55,8) Δ J. Z.
„ der Probe IV	=	0,8) 55,0
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	61,15°
Mittleres Gewicht e	=	114,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59
$c_m \cdot e$	=	67,2 cal
W_w	=	30.3 „
Q_s	=	97,5 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	5962 „
Korrektur für Wasserstoff	=	188 „
Gesamtwärmemenge Q	=	6150 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{114 \cdot 55}{100 \cdot 253,8}$	=	0,2470
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{6150}{0,2470}$	=	24,9 k cal

g) Zwischen Probe II und Probe III

Jodzahl der Probe II	= 29,6) Δ J. Z.	
„ der Probe III	= 5,7)	23,9
Korrigierte Temperaturerhöhung ∇ T	= 27,2°	
Mittleres Gewicht e	= 116,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 68,4 cal	
W_w	= 30,3 „	
Q_s	= 98,7 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 2685 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 200 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 2885 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{116 \cdot 23,9}{100 \cdot 253,8}$	= 0,1092	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{2885}{0,1092}$	= 26,4 k cal	

h) Zwischen Probe II und Probe IV

Jodzahl der Probe II	= 29,6) Δ J. Z.	
„ der Probe IV	= 0,8)	28,8
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 32,0°	
Mittleres Gewicht e	= 116,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 68,4 cal	
W_w	= 30,3 „	
Q_s	= 98,7 „	
$O_s \cdot \Delta T$	= 3160 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 200 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 3360 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{116 \cdot 28,8}{100 \cdot 253,8}$	= 0,1316	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3360}{0,1316}$	= 25,5 k cal	

i) Zwischen Probe III und Probe IV

Jodzahl der Probe III	=	5,7)	ΔJ. Z.
„ der Probe IV	=	0,8)	4,9
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	=	4,8°	
Mittleres Gewicht e	=	114,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59	
$c_m \cdot e$	=	67,3 cal	
W_w	=	30,3 „	
Q_s	=	97,6 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	4685 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	205 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	4890 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{114 \cdot 4,9}{100 \cdot 253,8}$	=	0,022	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{4890}{0,022}$	=	22,2 k cal	

k) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe IV

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	79,8)	ΔJ. Z.
„ der Probe IV	=	0,8)	79,0
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	=	87,6°	
Mittleres Gewicht e	=	116,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59	
$c_m \cdot e$	=	68,5 cal	
W_w	=	30,3 „	
Q_s	=	98,8 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	8660 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	765 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	9425 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{116 \cdot 79}{100 \cdot 253,8}$	=	0,361	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{9425}{0,361}$	=	26,1 k cal	

Tabelle Nr. 25

Versuch Nr. 14

Hydrierung von Erdnußöl.

Einwage: 120 g Erdnußöl + 8 g Katalysator. Wasserstoff: 25 l pro Stunde.

Jodzahl: 79,8; Gewicht der Proben: je 2 g.

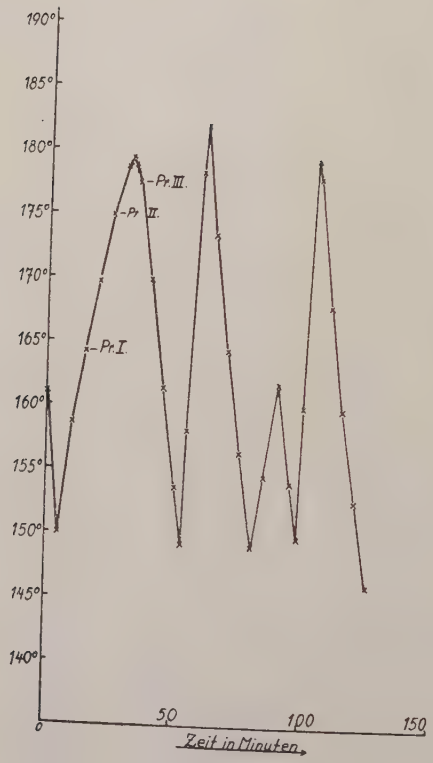
Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
0	160,00	—	
1	158,40	2,60	
2	156,10	2,30	
3	153,90	2,20	
4	151,90	2,00	
5	150,00	1,90	Wasserstoff
6	151,20	1,20	angestellt
7	153,20	2,00	
8	155,20	2,00	
9	157,05	1,85	
10	158,60	1,55	
11	160,00	1,40	
12	161,10	1,10	
13	162,20	1,10	
14	163,20	1,00	
15	164,20	1,00	Probe I
16	165,30	1,10	entnommen
17	165,40	1,10	
18	167,50	1,10	
19	168,60	1,10	
20	169,70	1,10	
21	170,80	1,10	
22	171,90	1,10	
23	173,00	1,10	
24	174,00	1,00	
25	174,90	0,90	Probe II
26	175,95	1,00	entnommen
27	176,80	0,90	
28	177,60	0,80	
29	178,20	0,60	
30	178,70	0,50	
31	179,00	0,30	
32	179,10	0,10	
33	178,80	0,30	
34	178,30	0,50	
35	177,40	0,90	Probe III

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
36	176,20	0,80	entnommen
37	174,80	1,40	
38	173,30	1,50	
39	171,60	1,70	
40	169,90	1,70	Wasserstoff
41	168,20	1,70	abgestellt
42	166,50	1,70	
43	164,80	1,70	
44	163,10	1,70	
45	161,40	1,70	
46	159,80	1,60	
47	158,20	1,60	
48	156,60	1,60	
49	155,10	1,50	
50	153,60	1,50	
51	152,10	1,50	
52	150,60	1,50	
53	149,20	0,40	Heizung
54	153,40	4,20	angestellt
55	158,10	4,70	1,32 Amp.
56	162,40	4,30	„
57	166,60	4,20	„
58	170,60	4,00	„
59	174,40	3,80	„
60	178,20	3,80	„
61	181,70	3,50	Heizung
62	179,80	1,90	abgestellt
63	177,60	2,20	
64	175,40	2,20	
65	173,30	2,10	
66	171,35	1,95	
67	169,40	1,95	
68	167,60	1,80	
69	165,90	1,70	
70	164,20	1,70	
71	162,50	1,70	
72	160,90	1,60	
73	159,30	1,60	
74	157,80	1,50	
75	156,30	1,50	
76	154,90	1,50	
77	153,40	1,40	
78	152,00	1,40	
79	150,60	1,40	
80	149,20	1,40	Heizung
81	150,10	0,90	angestellt
82	151,20	1,10	1,42 Amp.

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
83	152,30	1,10	1,42 Amp.
84	153,40	1,10	
85	154,60	1,20	
86	156,00	1,40	Zur Auswertung
87	157,50	1,50	nicht brauchbar
88	159,00	1,50	
89	160,40	1,40	
90	161,65	1,25	Heizung
91	160,40	1,25	abgestellt
92	158,70	1,70	
93	157,00	1,70	
94	155,40	1,60	
95	154,00	1,40	
96	152,60	1,40	
97	151,20	1,40	
98	149,80	1,40	Heizung
99	154,40	4,60	angestellt
100	159,90	5,40	1,42 Amp.
101	165,00	5,10	"
102	169,90	4,90	"
103	174,60	4,70	"
104	179,20	4,60	Heizung
105	177,80	1,40	abgestellt
106	175,60	2,20	
107	173'50	2,10	
108	171,50	2,00	
109	169,60	1,90	
110	167,80	1,80	
111	166,10	1,70	
112	164,50	1,60	
113	162,90	1,60	
114	161,30	1,60	
115	159,70	1,60	
116	158,20	1,50	
117	156,80	1,40	
118	155,40	1,40	
119	154,00	1,40	
120	152,60	1,40	
121	151,30	1,30	
122	150,00	1,30	
123	148,70	1,30	
124	147,40	1,30	
125	146,10	1,30	

Kurventafel Nr. 14

Versuch Nr. 14



Auswertung des Versuchs.

Tabelle Nr. 26

1. Mittlere spez. Wärme (c_m) des Endproduktes.

Versuchsdaten

Temp.	Mittl.	c_m	w	i	t	f	ΔT	Q_s	Ww	e
150—180°	165°	0,60	23,35	1,32	8	4,184	46,9	99,4	30,3[47])	115
150—180°	165°	0,62	33,35	1,42	6	4,184	39,9	101,5	30,3	115

2. Hydrierwärme von Erdnußöl.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	79,8)	ΔJ. Z.
„ der Probe I	=	52,7)	27,1
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	=	30,8°	
Mittleres Gewicht e	=	120,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59	
$c_m \cdot e$	=	70,8 cal	
W_w	=	30,5 „	
Q_s	=	101,3 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	3120 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	175 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	3295 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{120 \cdot 27,1}{100 \cdot 253,8}$	=	0,128	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3295}{0,128}$	=	25,7 k cal	

[47]) Ww = 28,6 + 1,7

b) Zwischen Aufgangsprodukt und Probe II

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	79,8)	ΔJ. Z.
„ der Probe II	=	25,5)	54,3
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	=	62,1°	
Mittleres Gewicht e	=	118,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59	
$c_m \cdot e$	=	69,6 cal	
W_w	=	30,5 „	
Q_s	=	100,1 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	6270 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	360 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	6630 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{118 \cdot 54,3}{100 \cdot 253,8}$	=	0,252	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{6630}{0,252}$	=	26.9 k cal	

c) Zwischen Probe I und Probe II

Jodzahl der Probe I	=	52,7)	ΔJ. Z.
„ der Probe II	=	25,5)	27,2
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	=	31,3°	
Mittleres Gewicht e	=	118,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59	
$c_m \cdot e$	=	69,6 cal	
W_w	=	30,5 „	
Q_s	=	100,1 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	3150 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	185 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	3335 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{118 \cdot 27,2}{100 \cdot 253,8}$	=	0,126	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3335}{0,126}$	=	25,9 k cal	

d) Zwischen Probe II und Probe III

Jodzahl der Probe II	= 25,5)	ΔJ. Z.
„ der Probe III	= 3,7)	21,8
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 24,6°	
Mittleres Gewicht e	= 116,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 68,4 cal.	
W_w	= 30,5 „	
Q_s	= 98,9 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 2430 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 190 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 2620 „	
Molekulare Absattigung $S_M = \frac{116 \cdot 21,8}{100 \cdot 253,8}$	= 0,996	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{2620}{0,996}$	= 26,4 k cal.	

e) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe III

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 79,8)	ΔJ. Z.
„ der Probe III	= 3,7)	76,1
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 86,6°	
Mittleres Gewicht e	= 118,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,59	
$c_m \cdot e$	= 69,6 cal.	
W_w	= 30,5 „	
Q_s	= 100,1 „	
$Q_s \cdot T \Delta$	= 8670 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 544 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 9214 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{118 \cdot 76,1}{100 \cdot 253,8}$	= 0,354	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{9214}{0,354}$	= 26,0 k cal.	

Tabelle Nr. 27

Versuch Nr. 15

Hydrierung von Erdnußöl.

Einwage: 131 g Erdnußöl + 6 g Katalysator.

Wasserstoff: 51 l pro Stunde. Jodzahl: 79,8; Gewicht der Proben: 2 g.

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
0	145,00	—	
1	143,50	1,50	
2	142,15	1,35	
3	140,85	1,30	
4	139,60	1,25	
5	138,45	1,15	
6	137,30	1,15	
7	136,20	1,10	
8	135,10	1,10	Heizung
9	142,00	6,90	angestellt 1,68 Amp.
$9^1/_2$	146,40	4,40	Heizung
10	146,80	0,40	abgestellt
11	145,30	1,50	
12	143,80	1,50	
13	142,50	1,30	
14	141,20	1,30	
15	140,00	1,20	
16	138,90	1,10	
17	137,80	1,10	
18	136,70	1,10	
19	135,65	1,05	Heizung
20	142,70	7,05	angestellt
21	150,50	7,80	1,67 Amp.
22	157,60	7,10	Heizung
23	156,60	1,00	abgestellt
24	154,85	1,75	
25	153,20	1,65	
26	151,70	1,50	
27	150,30	1,40	
28	148,90	1,40	
29	147,60	1,30	Heizung
30	154,20	6,60	angestellt
31	161,60	7,40	1,66 Amp.
32	168,40	6,80	Heizung

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
33	167,20	1,20	abgestellt
34	165,30	1,90	
35	163,55	1,75	
36	161,90	1,65	
37	160,35	1,55	
38	158,80	1,55	
39	157,35	1,45	
40	155,95	1,40	Heizung
41	162,40	6,45	angestellt
42	169,30	7,10	1,66 Amp.
43	175,80	6,50	Heizung
44	174,65	1,15	abgestellt
45	172,45	2,20	
46	170,65	1,80	
47	168,90	1,75	
48	167,30	1,60	
49	165,70	1,60	
50	164,20	1,50	
51	162,80	1,40	
52	161,45	1,35	
53	160,10	1,35	
54	158,80	1,30	
55	157,50	1,30	
56	156,25	1,25	
57	155,00	1,25	
58	153,80	1,20	
59	152,65	1,15	
60	151,50	1,15	
61	150,40	1,10	
62	149,30	1,10	
63	148,20	1,10	
64	147,10	1,10	
65	146,05	1,05	
66	145,00	1,05	
67	144,00	1,00	
68	143,05	0,95	
69	142,20	0,85	
70	141,40	0,80	Wasserstoff
71	143,50	2,10	angestellt
72	145,90	2,40	
73	148,30	2,40	
74	150,70	2,40	
75	153,00	2,30	
76	155,05	2,05	
77	157,00	1,95	
78	158,75	1,75	
79	160,50	1,75	
80	162,20	1,70	

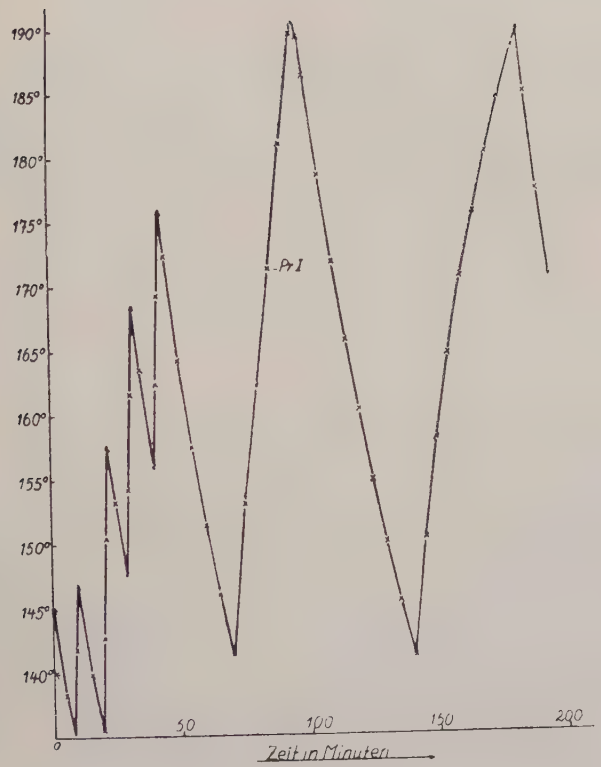
Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
81	163,90	1,70	
82	165,70	1,80	
83	167,50	1,80	
84	169,30	1,80	
85	171,20	1,90	Probe I
86	173,20	2,00	entnommen
87	175,15	1,95	
88	177,15	2,00	
89	179,10	1,95	
90	181,00	1,90	
91	182,90	1,90	
92	184,80	1,90	
93	186,60	1,80	
94	188,30	1,70	
95	189,65	1,35	
96	190,30	0,65	
97	190,20	0,10	Wasserstoff
98	189,30	0,90	abgestellt
99	187,80	1,50	
100	186,20	1,60	
101	184,50	1,70	
102	183,00	1,50	
103	181,40	1,60	
104	178,95	1,45	
105	178,50	1,40	
106	177,10	1,40	
107	175,70	1,40	
108	174,35	1,35	
109	173,00	1,35	
110	171,70	1,30	
111	170,45	1,25	
112	169,25	1,20	
113	168,05	1,20	
114	166,85	1,20	
115	165,70	1,15	
116	164,55	1,15	
117	163,40	1,15	
118	162,30	1,10	
119	161,20	1,10	
120	160,15	1,05	
121	159,10	1,05	
122	158,05	1,05	
123	157,00	1,05	
124	155.95	1,05	
125	154,90	1,05	
126	153,90	1,00	
127	152,90	1,00	
128	151,99	1,00	
129	150,95	0,95	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
130	150,00	0,95	
131	149,05	0,95	
132	148,10	0,95	
133	147,20	0,90	
134	146,30	0,90	
135	145,40	0,90	
136	144,50	0,90	
137	143,60	0,90	
138	142,75	0,85	
139	141,95	0,80	
140	141,10	0,80	Heizung
141	142,80	1,70	angestellt
142	144,80	2,00	0,912 Amp.
143	146,70	1,90	"
144	148,50	1,80	"
145	150,20	1,70	"
146	151,90	1,70	"
147	153,50	1,60	"
148	155,00	1,50	"
149	156,50	1,50	"
150	158,00	1,50	"
151	159,40	1,40	"
152	160,80	1,40	"
153	162,10	1,30	"
154	163,40	1,30	"
155	164.60	1,20	"
156	165,80	1,20	"
157	167,00	1,20	"
158	168,20	1,20	"
159	169,40	1,20	"
160	170,60	1,20	"
161	171,70	1,10	"
162	172,80	1,10	"
163	173,80	1,00	"
164	174,80	1,00	"
165	175,70	1,90	"
166	176,60	1,90	"
167	157,55	1,95	"
168	178,50	1,95	"
169	179,40	1,90	"
170	180,30	1,90	"
171	181,20	1,90	"
172	182,10	1,90	"
173	183,00	1,90	"
174	183,80	1,80	"
175	184,60	1,80	"
176	185,40	1,80	"
177	186,20	1,80	"
178	187,00	1,80	"
179	187,80	1,80	Heizung

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
180	188,55	0,75	0,912 Amp.
181	189,30	0,75	"
182	190,05	0,75	Heizung
183	188,40	1,65	abgestellt
184	186,60	1,80	
185	185,00	1,60	
186	183,40	1,60	
187	181,80	1,60	
188	180,30	1,50	
189	178,80	1,50	
190	177,40	1,40	
191	176,00	1,40	
192	174,60	1,40	
193	173,25	1,35	
194	171,90	1,35	
195	170,65	1,35	

Kurventafel Nr. 15

Versuch Nr. 15



Auswertung des Versuchs.

Tabelle Nr. 28

1. Mittlere spez. Wärmen (c_m) des Ausgangs- und Endprodukte.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	ΔT	Q_s	Ww.	e
125—145°	140°	0,54	23,45	1,68	$1^1/_2$	4,184	14,0	101,0	30,0[48])	131
135—157°	146°	0,58	23,45	1,67	3	4,184	26,45	106,0	30,0	131
148—168°	158°	0,60	23,45	1,66	3	4,184	25,4	109,0	30,0	131
156—176°	166°	0,60	23,45	1,65	3	4,184	24,2	108,4	30,0	131
140—190°	165°	0,59[49])	23,45	0,912	42	4,184	108.6	107,8	30,0	129

2. Hydrierwärme von Erdnußöl.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsproduktes	=	79.8	)Z. J. Δ
„ der Probe I	=	37,7	) 42,1
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	=	46,3°	
Mittleres Gewicht e	=	131,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,59	
$c_m \cdot e$	=	77,3 cal	
W_w	=	30,0 „	
Q_s	=	107,3 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	4970 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	560 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	5530 „	
Molekulare Absättigung $S_{\text{Mol}} = \frac{131 \cdot 42,1}{100 \cdot 253,8}$	=	0,218	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{5530}{0,218}$	=	25,4 k cal	

[48]) Ww = 28,6 + 1,4

[49]) c_m = spez. Wärme des gehärteten Produktes.

b) Zwischen Probe I und Endprodukt

Jodzahl der Probe I	= 37,7)	Δ J. Z.
„ des Endproduktes	= 1,3)	36,4
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 40,3°	
Mittleres Gewicht e	= 129,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,61	
$c_m \cdot e$	= 78,6 cal	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 108,6 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 4380 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 500 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 4880 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{129 \cdot 36,4}{100 \cdot 253,8}$	= 0,185	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{4880}{0,185}$	= 26,4 k cal	

c) Zwischen Ausgangs- und Endprodukt

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 79,8)	Δ J. Z.
„ des Endproduktes	= 1,3)	78,5
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 86,6°	
Mittleres Gewicht e	= 130,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,60	
$c_m \cdot e$	= 78,0 cal	
W_w	= 30,0 „	
Q_s	= 108,0 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 9350 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 1030 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 10380 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{130 \cdot 78,5}{100 \cdot 253,8}$	= 0,402	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{10380}{0,402}$	= 25,8 k cal	

Tabelle Nr. 29

Jodzahlen und Rhodanzahlen für die Hydrierungsprodukte von Erdnußöl.

Bezeichnung	Jodzahl Mittelwert	Versuchsdaten: Einwage in g	vorgelegte ccm n/10 Halogen	zurücktitrierte ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	verbrauchte ccm n/10 Halogen	f = Faktor der $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Jodzahl
Ausgangsmaterial	79,8	0,1076	36,16	29,61	6,55	1,033	79,9 K
		0,1212	36,16	28,74	7,42	1,033	80,3 „
		0,1694	36,16	25,72	10,44	1,033	80,9 „
		0,1510	41,90	32,00	9,90	0,925	79,3 „
		0,1508	41,90	32,05	9,85	0,952	79,0 „
	Rh. Z.						
	66,0	0,1215	18,35	12,25	6,10	1,033	65,9 K
		0,0911	18,35	13,75	4,60	1,033	66,1 „
V. 12 Pr. I	55,8	0,1471	41,90	35,22	6,78	0,952	55,7 H
		0,1453	39,37	33,20	6,17	1,036	55,9 „
V. 12 Pr. II	29,6	0,1610	41,90	37,95	3,95	0,952	29,6 H
		0,1594	41,90	38,00	3,90	0,952	29,6 „
V. 12 Pr. III	5,7	0,1578	41,90	41,15	0,75	0,952	5,7 H
V. 14 Pr. I	52,7	0,1585	41,90	35,05	6,85	0,952	52,2 H
		0,1551	41,90	35,15	6,75	0,952	52,6 „
		0,1752	36,14	29,07	7,07	1,033	52,9 K
		0,1182	36,14	19,18	16,96	1,033	53,1 „
V. 14 Pr. II	25,5	0,2869	36,14	30,66	5,48	1,033	25,0 K
		0,1734	36,14	32,80	3,34	1,033	25,20 „
		0,1551	41,90	38,60	3,30	0,952	25,7 H
		0,0740	41,90	38,15	3,75	0,952	26,0 „
V. 14 Pr. III	3,7	0,1577	41,90	41,40	0,50	0,952	3,8 H
		0,1645	41,90	41,40	0,50	0,952	3,6 „
V. 15 Pr. I	37,7	0,2385	37,63	30,77	6,86	1,033	37,7 K
		0,1991	37,63	31,90	5,73	1,033	37,7 „
V. 14 Endpr.	1,3	0,6727	37,63	36,94	0,69	1,033	1,34 K
V. 12 + Pr. IV	0,8	0,1494	41,90	41,80	0,10	0,952	0,8 H

Tabelle Nr. 30

Versuch Nr. 16

Hydrierung von Soyaöl.

Einwage: 197 g Soyaöl + 10 g Katalysator.

Wasserstoff: 51 l pro Stunde.

Jodzahl: 134,9; Gewicht der Proben: je 2,1 g

eit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
0	155,00	—	
1	154,00	1,00	
2	153,00	1,00	
3	152,00	1,00	
4	151,10	0,90	
5	150,20	0,90	
6	149,30	0,90	
7	148,40	0,90	
8	147,60	0,80	
9	146,80	0,80	
10	146,00	0,80	
11	145,20	0,80	
12	144,40	0,80	
13	143,70	0,70	
14	143,00	0,70	
15	142,25	0,75	
16	141,50	0,75	
17	140,75	0,75	
18	140,05	0,70	
19	139,35	0,70	
20	138,65	0,70	Wasserstoff
21	139,40	0,75	angestellt
22	140,50	1,10	
23	141,80	1,30	
24	143,05	1,25	
25	144,45	1,40	
26	145,85	1,40	
27	147,30	1,45	
28	148,80	1,50	
29	150,30	1,50	
30	151,85	1,55	
31	153,40	1,55	
32	154,90	1,50	
33	156,50	1,60	
34	158,10	1,60	
35	159,70	1,60	
36	161,50	1,80	
37	163,20	1,70	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
38	164,90	1,70	
39	166,60	1,70	
40	168.40	1,80	
41	170,15	1'75	
42	171,90	1,75	
43	173,70	1,80	
44	175,45	1,75	
45	177,10	1,65	
46	178,65	1,55	Probe I
47	180,15	1,50	entnommen
48	181,45	1,30	
49	182,55	1,10	
50	183,50	0,95	
51	184,30	0,80	
52	185,05	0,75	
53	185,75	0,70	
54	186,35	0,60	
55	186,90	0,55	
56	187,45	0,55	
57	188,00	0,55	
58	188,45	0,45	
59	188,90	0,45	
60	189,30	0,40	
61	189,60	0,30	Probe II
62	189,90	0,30	entnommen
63	190,20	0,30	
64	190.35	0,15	
65	190,45	0,10	
66	190,55	0,10	
67	190,55	0,00	
68	190,55	0,00	
69	190,50	0,05	
70	190,35	0,15	
71	190,15	0,20	
72	189,95	0,20	
73	189,70	0,25	
74	189,45	0,25	
75	189,15	0,30	
76	188,80	0,35	Probe III
77	188,40	0,40	
78	188,00	0,40	
79	187,60	0,40	
80	187,20	0,40	
81	186,70	0,50	
82	186,15	0,55	
83	185.60	0,55	entnommen

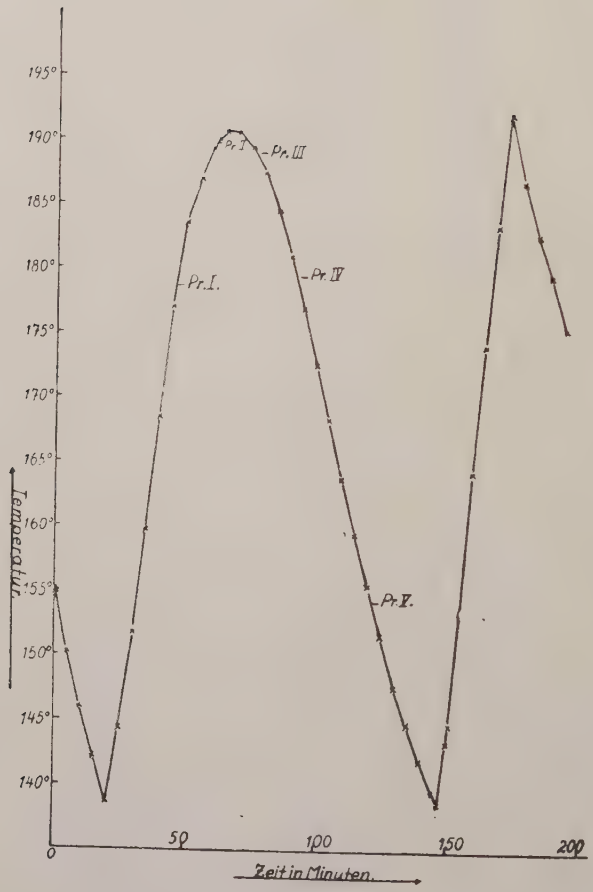
Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
84	185,00	0,60	
85	184,40	0,60	
86	183,80	0,60	
87	183,20	0,60	
88	182,40	0,80	
89	181,60	0,80	
90	180,80	0,80	
91	180,00	0,80	Probe IV
92	179,20	0 80	entnommen
93	178,40	0,80	
94	177,60	0,40	
95	176,80	0,80	
96	175,95	0,85	
97	175,05	0,90	
98	174,15	0,90	
99	173,30	0,85	
100	172,45	0,85	
101	171,60	0,85	
102	170,75	0,85	
103	169,90	0,85	
104	169,00	0,90	
105	168,10	0,90	
106	167,20	0,90	
107	166,30	0,90	
108	165,40	0,90	
109	164,50	0,90	
110	163,60	0,90	
111	162.70	0,90	
112	161,80	0,80	
113	161,00	0,80	
114	160,20	0,80	
115	159,40	0,80	
116	158,60	0,80	
117	157,80	0,80	
118	157,00	0,80	
119	156,20	0,80	
120	155,40	0,80	
121	154.20	0,80	Probe V
122	153,40	0,80	(3 g) entnommen
123	152,60	0,80	
124	151,80	0,80	
125	151,00	0,80	
126	150,20	0,80	
127	149,50	0,70	
128	148,85	0,65	
129	148,20	0,60	
130	147,60	0,60	
131	147,00	0,60	

Zeit in Min	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
132	146,40	0.60	
133	145.90	0,50	
134	145,40	0,50	
135	144 85	0,55	
136	144,30	0,55	
137	143,70	0,60	
138	143,10	0,60	
139	142,50	0,60	
140	142,00	0,50	
141	141,50	0.50	
142	141,00	0,50	
143	140,50	0,50	
144	140,05	0,45	
145	139,60	0,45	
146	139,20	0,40	
147	138,80	0.40	Heizung
148	140,?0	1,40	angestellt
149	141,70	1,50	0,83 Amp.
150	143,30	1,60	"
151	144,80	1,50	Heizung
152	145,40	1,60	1,10 Amp.
153	148,80	2,40	"
154	151,20	2,40	"
155	153 50	2,30	"
156	155,70	1,20	"
157	15 ,90	2,20	"
158	160,10	2,10	"
159	162,10	2,00	"
160	164,10	2,00	"
161	166,10	2,00	"
162	168,10	2,00	"
163	170,10	2,00	"
164	172,00	1,90	"
165	173,90	1,90	"
166	175,80	1,90	"
167	177,70	1,80	"
168	179,50	1,90	"
169	181,30	1,80	"
170	183,10	1,80	"
171	184,80	1,70	"
172	186,50	1,70	"
173	188,20	1,70	"
174	189,90	1,70	"
175	191 60	1,70	Heizung
176	190,50	1,10	abgestellt
177	189,30	1,20	
178	188,30	1,00	

eit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
179	187,30	1,00	
180	186,35	0,95	
181	185,40	0,95	
182	184,50	0,90	
183	183,70	0,80	
184	183,00	0,70	
185	182,35	0,65	
186	181,70	0,65	
187	181,05	0,65	
188	180,40	0,65	
189	179,75	0,65	
190	179,15	0,65	
191	178,50	0,65	
192	177,90	0,60	
193	176,30	0,60	
194	175,70	0,60	
195	175,10	0,60	Wasserstoff abgestellt

Kurventafel Nr. 16

Versuch Nr. 16



Auswertung des Versuchs.

Tabelle Nr. 31

1. Mittlere spez. Wärme (c_m) des Endproduktes.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	ΔT	Q_s	Ww	e
140—190°	165°	0,56	23,35	0,83 1,10	4 24	4,184	71,5	134,5	31,0[50])	186

2. Hydrierwärme von Soyaöl.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 134,9)	Δ J. Z.
„ der Probe I	= 82,3)	52,6
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 63,15°	
Mittleres Gewicht e	= 197,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,58	
$c_m \cdot e$	= 114,3 cal.	
W_w	= 31,0 „	
Q_s	= 145,4 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 9170 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 1000 „	
Gesamtwärmrmenge Q	=10170 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{197 \cdot 52,6}{100 \cdot 253,8}$	= 0,409	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{10170}{0,409}$	= 24,9 k cal.	

[50]) Ww = 28,6 + 2,4

b) Zwischen Probe I und Probe II

Jodzahl der Probe I	= 83,3)	Δ J. Z.
„ der Probe II	= 53,6)	28,7
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 31,55°	
Mittleres Gewicht e	= 195,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,62	
$c_m \cdot e$	= 121,0 cal.	
W_w	= 31,0 „	
Q_s	= 152,0 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 4790 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 650 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 5440 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{195 \cdot 28,7}{100 \cdot 253,8}$	= 0,221	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{5440}{0,221}$	= 24.6 k cal.	

c) Zwischen Probe II und Probe III

Jodzahl der Probe II	= 53,6)	Δ J. Z.
„ der Probe III	= 32,8)	20,8
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 21,0°	
Mittleres Gewicht e	= 193,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,63	
$c_m \cdot e$	= 121,5 cal.	
W_w	= 31,0 „	
Q_s	= 152,5 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 3200 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 670 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 3870 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{193 \cdot 20,8}{100 \cdot 253,8}$	= 0,1585	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3870}{0,1585}$	= 24,4 k cal.	

d) Zwischen Probe III und Probe IV

Jodzahl der Probe III	= 32,8)	ΔJ. Z.
„ der Probe IV	= 31,0)	11,8
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 11,85°	
Mittleres Gewicht e	= 191,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,62	
$c_m \cdot e$	= 118,5 cal.	
W_w	= 31,0 „	
Q_s	= 149,5 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 1770 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 650 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 2420 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{191 \cdot 11,8}{100 \cdot 253,8}$	= 0,089	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{2420}{0,089}$	= 27,2 k cal.	

e) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe IV

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 134,9)	ΔJ. Z.
„ der Probe IV	= 21,0)	113,9
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 127,55°	
Mittleres Gewicht e	= 194,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,60	
$c_m \cdot e$	= 116,5 cal.	
W_w	= 31,0 „	
Q_s	= 147,5 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=18800 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 2900 „	
Gesamtwärmemenge Q	=21700 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{194 \cdot 113,9}{100 \cdot 253,8}$	= 0,87	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{21700}{0,87}$	= 24,9 k cal.	

Tabelle Nr. 32

Versuch Nr. 17

Hydrierung von Soyaöl.

Einwage: 121 g Soyaöl + 8 g Katalysator.

Wasserstoff: 25 l pro Stunde.

Jodzahl: 134,9; Gewicht der Proben je 2 g

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
0	153,00	—	
1	150,60	2,40	
2	148,40	2,20	
3	146,50	1,90	
4	144,70	1,80	
5	143,00	1,70	
6	141,40	1,60	
7	139,90	1,50	
8	138,40	1,50	
9	137,00	1,40	
10	135,70	1,30	Wasserstoff
11	136,20	0,50	angestellt
12	137,10	0,90	
13	138,05	0,95	
14	139,05	1,00	
15	140,00	0,95	
16	141,00	1,00	
17	142,00	1,00	
18	143,05	1,05	
19	144,05	1,00	
20	145,05	1,00	Probe I
21	146,20	1,15	entnommen
22	147,30	1,10	
23	148,40	1,10	
24	149,60	1,20	
25	150,80	1,20	
26	152,00	1,20	
27	153,25	1,25	
28	154,50	1,25	
29	155,65	1,15	
30	156,85	1,20	
31	158,05	1,20	Probe II
32	159,25	1,20	entnommen
33	160,45	1,20	
34	161,60	1,15	
35	162,70	1,10	
36	163,75	1,05	

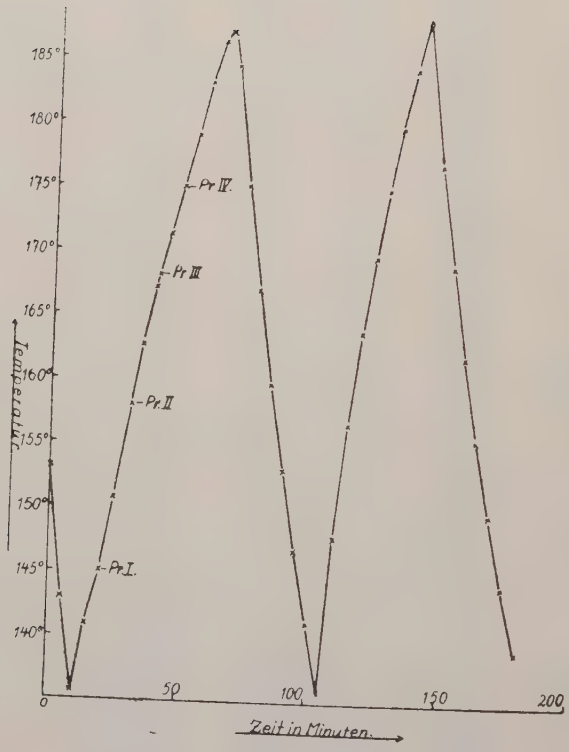
Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
37	164,80	1,05	
38	165,70	0,90	
39	166,50	0,80	
40	167,20	0,80	
41	168,10	0,90	Probe III
42	168,90	0,80	entnommen
43	169,70	0,80	
44	170,50	0,80	
45	171,30	0,80	
46	172,10	0,80	
47	172,80	0,70	
48	173,50	0,70	
49	174,20	0,70	
50	174,90	0,70	Probe IV
51	175,80	0,90	entnommen
52	176,65	0,85	
53	177,45	0,80	
54	178,25	0,80	
55	179,05	0,80	
56	179,85	0,80	
57	180,70	0,85	
58	181,50	0,80	
59	182,30	0,80	
60	183,05	0,75	
61	183,80	0,75	
62	184,50	0,70	
63	185,20	0,70	
64	185,80	0,60	
65	186,30	0,50	Probe V
66	186,70	0,40	entnommen
67	186,90	0,20	
68	186,65	0,25	
69	185,70	0,95	
70	184,30	1,40	
71	182,40	1,90	
72	180,50	1,90	
73	178,60	1,90	
74	176,80	1,80	
75	175,05	1,75	
76	173,30	1,75	
77	161,60	1,70	
78	170,05	1,65	
79	168,50	1,55	
80	166,95	1,55	
81	165,40	1,55	
82	163,90	1,50	
83	162,40	1,50	
84	161,00	1,40	

Zeit in Min	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen.
85	159,60	1,40	
86	158,20	1,40	
87	156,70	1,30	
88	155,60	1,30	
89	154,30	1,30	
90	153,00	1,30	
91	151,75	1,25	
92	150,50	1,25	
93	149,25	1,25	
94	148,00	1,25	
95	146,85	1,15	
96	145,70	1,15	
97	144,55	1,15	
98	143,40	1,15	
99	142,30	1,10	
100	141,25	1,05	
101	140,20	1,05	
102	139,15	1,05	
103	138,10	1,05	
104	137,00	1,05	
105	135,95	1,05	Heizung
106	140,10	4,15	angestellt
107	142,00	1,90	
108	144,00	2,00	
109	146,00	2,00	
110	147,90	1,90	
111	149,80	1,90	
112	151,50	1,80	
113	153,30	1,70	
114	154,90	1,60	
115	156,50	1,60	
116	158,10	1,60	
117	159,65	1,55	
118	161,05	1,40	
119	162,35	1,30	
120	163,60	1,25	
121	164,90	1,30	
122	166,10	1,20	
123	167,25	1,15	
124	168,40	1,15	
125	169,50	1,10	
126	170,60	1,10	
127	171,70	1,10	
128	172,80	1,10	
129	173,80	1,00	
130	174,70	0,90	
131	175,50	0,80	
132	176,30	0,80	
133	177,10	0,80	
134	178,90	0,80	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
135	179,60	0,70	
136	180,30	0,70	
137	185,20	0,90	
138	182,20	1,00	
139	183,10	0,90	
140	184,00	0,90	
141	184,90	0,90	
142	185,80	0,90	
143	186,70	0,90	
144	187,80	0,90	Heizung
145	185,80	2,00	abgestellt
146	183,80	2,00	
147	181,90	1,90	
148	180,10	1,80	
149	178,40	1,70	
150	176,70	1,70	
151	175 00	1,70	
152	173,35	1,65	
153	171,80	1,55	
154	170,25	1,55	
155	168,75	1,50	
156	167.25	1,50	
157	165,80	1,45	
158	164,35	1,45	
159	163,00	1,35	
160	161,70	1,30	
161	160,40	1,30	
162	159,10	1,30	
163	157,05	1,25	
164	156,60	1,25	
165	155,40	1,20	
166	154,20	1,20	
167	153,00	1,20	
168	151,80	1,20	
199	150,60	1,20	
170	149,50	1,10	
171	148,40	1,10	
172	147,30	1,10	
173	146,20	1,10	
177	145,15	1,05	
175	144,10	1,05	
176	143,05	1,05	
174	142,05	1,00	
178	141,05	1,00	
179	140,05	0,00	
180	139,10	0,95	
181	138,15	0,95	
182	137,20	0,95	
183	136,25	0,95	
184	135,30	0,95	
185	134,20	0,90	

Kurventafel Nr. 17

Versuch Nr. 17



Auswertung des Versuchs.

Hydrierwärme von Soyaöl.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	134,9)	ΔJ. Z.
„ der Probe I	=	116,0)	18,9
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	22,75°	
Mittleres Gewicht e	=	121,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,55	
$c_m \cdot e$	=	66,5 cal	
W_w	=	30,5 „	
Q_s	=	97,0 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	2210 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	155 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	2365 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{121 \cdot 18,9}{100 \cdot 253,8}$	=	0,090	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{2365}{0,090}$	=	27,4 k cal	

b) Zwischen Probe I und Probe II

Jodzahl der Probe I	=	116,0)	Δ J. Z.
„ der Probe II	=	90,0)	26,0
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	30,25°	
Mittleres Gewicht e	=	119,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,58	
$c_m \cdot e$	=	66,7 cal	
W_w	=	30.5 „	
Q_s	=	97,2 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	2940 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	190 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	3130 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{119 \cdot 26,0}{100 \cdot 253,8}$	=	0,122	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{3130}{0,122}$	=	25,6 k cal	

c) Zwischen Probe II und Probe III

Jodzahl der Probe II	=	90,0)	Δ J. Z.
„ der Probe III	=	66,2)	23,8
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	23,07°	
Mittleres Gewicht e	=	117,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,57	
$c_m \cdot e$	=	66,7 cal	
W_w	=	30,5 „	
Q_s	=	97,2 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	2730 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	180 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	2910 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{117 \cdot 23,8}{100 \cdot 253,8}$	=	0,110	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{2910}{0,110}$	=	26,5 k ca	

d) Zwischen Probe III und Probe IV

Jodzahl der Probe III	=	66,2)	Δ J. Z
„ der Probe IV	=	45,2)	21,0
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	24,65°	
Mittleres Gewicht e	=	115,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,60	
$c_m \cdot e$	=	69,0 cal	
W_w	=	30,5 „	
Q_s	=	99,5 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=	2450 „	
Korrektur für Wasserstoff	=	175 „	
Gesamtwärmemenge Q	=	2625 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{115 \cdot 21,0}{100 \cdot 253,8}$	=	0,095	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{2625}{0,095}$	=	27,5 k cal	

e) Zwischen Probe IV und Probe V

Jodzahl der Probe IV	= 45,2)	ΔJ. Z.
„ der Probe V	= 8,7)	36,5
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 43,6°	
Mittleres Gewicht e	= 113,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,61	
$c_m \cdot e$	= 69,0 cal	
W_w	= 30,5 „	
Q_s	= 99,5 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 4340 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 310 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 4650 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{113 \cdot 36,5}{100 \cdot 253,8}$	= 0,1625	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{4650}{0,1625}$	= 28,6 k cal	

f) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe V

Jodzahl des Ausgangsmaterials	= 134,9)	Δ J. Z.
„ der Probe V	= 8,7)	126,2
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	= 149,3°	
Mittleres Gewicht e	= 117,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,58	
$c_m \cdot e$	= 67,9 cal	
W_w	= 30,5 „	
Q_s	= 98,4 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	=14700 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 1000 „	
Gesamtwärmemenge Q	=15700 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{117 \cdot 126,2}{100 \cdot 253,8}$	= 0,584	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{15700}{0,584}$	= 26,9 k cal	

Tabelle Nr. 33

Versuch Nr. 18

Hydrierung von Soyaöl.

Einwage: 120 g Soyaöl + 8 g Katalysator.

Wasserstoff: 56 l pro Stunde. Jodzahl: 134,9; Probe 1 g

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
0	180,90	—	
1	178,20	1,80	
2	176,50	1,70	
3	174,95	1,65	
4	173,30	1,65	
5	171,70	1,60	
6	170,10	1,60	
7	168,60	1,50	
8	167,25	1,35	
9	165,90	1,35	
10	164,60	1,30	
11	163,30	1,30	
12	162,10	1,20	
13	160,90	1,20	
14	159,70	1,20	
15	158,50	1,20	
16	157,40	1,10	
17	156,30	1,10	
18	155,20	1,10	
19	154,15	1,05	
20	153,10	1,05	
21	152,05	1,05	
22	151,05	1,00	
23	150,05	1,00	
24	149,10	0,95	
25	148,15	0,95	
26	147,20	0,95	
27	146,30	0,90	
28	145,40	0,90	
29	144,50	0,90	
30	143,65	0,85	Wasserstoff
31	145,00	1,35	angestellt
32	146,45	1,45	
33	147,95	1,50	
34	149,50	1,55	
35	151,05	1,55	
36	152,60	1,55	
37	154,20	1,60	
38	155,80	1,60	
39	157,40	1,60	

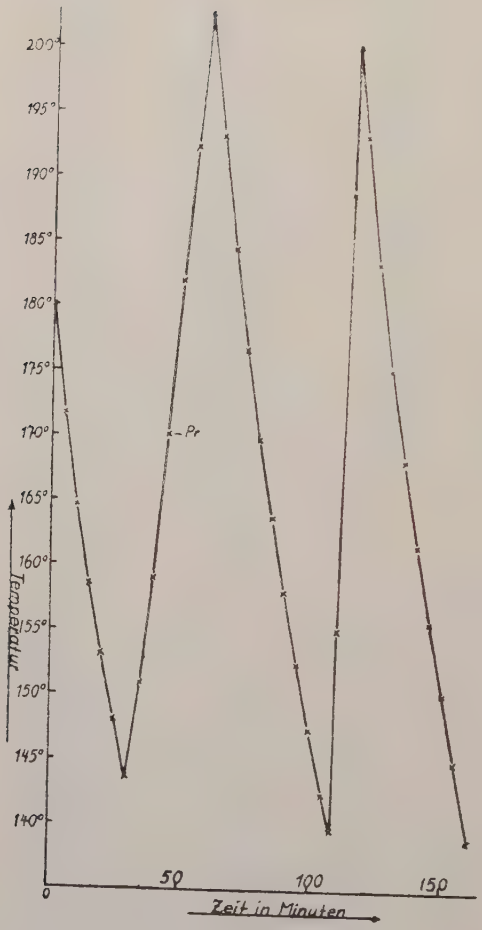
Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
40	159,00	1,60	
41	160,90	1,90	
42	163,10	2,20	
43	165,40	2,30	
44	167,70	2,30	
45	170,10	2,40	Probe I
46	172,50	2,40	entnommen
47	175,00	2,50	
48	177,45	2,45	
49	179,80	2,35	
50	182,10	2,30	
51	184,30	2,20	
52	186,30	2,00	
53	188,30	2,00	
54	190,20	1,90	
55	192,15	1,85	
56	194,15	2,00	
57	196,15	2,00	
58	198,20	1,95	
59	200,30	2,10	
60	202,50	2,20	Wasserstoff
61	201,30	1,20	abgestellt
62	199,20	2,10	
63	197,00	2,20	
64	194,95	2,05	
65	193,00	1,95	
66	191,15	1,85	
67	189,35	1,80	
68	187,55	1,80	
69	185,80	1,75	
70	184,25	1,55	
71	182,70	1,55	
72	181,15	1,55	
73	179,60	1,55	
74	178,10	1,50	
75	176,60	1,50	
76	175,10	1,50	
77	173,70	1,40	
78	172,35	1,35	
79	171,00	1,35	
80	169,70	1,30	
81	168,40	1,30	
82	167,10	1,30	
83	165,95	1,25	
84	164,70	1,25	
85	163,50	1,20	
86	162,35	1,15	
87	161,20	1,15	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\vartheta$	Bemerkungen
88	160,05	1,15	
89	158,90	1,15	
90	157,75	1,15	
91	156,65	1,10	
92	155,55	1,10	
93	154,50	1,05	
94	153,45	1,05	
95	152,40	1,05	
96	151,35	1,05	
97	150,35	1,00	
98	149,35	1,00	
99	148,35	1,00	
100	147,35	1,00	
101	146,35	1,00	
102	145,35	1,00	
103	144,35	1,00	
104	143,40	0,95	
105	142,35	1,05	
106	141,45	0,90	
107	140.55	0,90	
108	139,65	0,90	Heizung
109	147,00	7,35	angestellt
110	155,00	8,00	1,61 Amp.
111	162,40	7,40	"
112	169,60	7,20	"
113	176,30	6,70	"
114	182,70	6,60	"
115	188,50	5,80	"
116	194,40	5,90	"
117	200,00	5,60	Heizung
118	197,80	2,20	angestellt
119	195,20	2,60	
120	192,95	2,35	
121	190,75	2,20	
122	188,70	2,05	
123	186,80	1,90	
124	184,90	1,90	
125	183,10	1,80	
126	181,40	1,70	
127	179 70	1,70	
128	178,10	1,60	
129	176,50	1,60	
130	174,95	1,55	
131	173,40	1,55	
132	172,00	1,40	
133	170,55	1,45	
134	169,15	1,40	
135	167,80	1,35	

Zeit in Min.	Temperatur	$\Delta\,\vartheta$	Bemerkungen
136	166,45	1,35	
137	165,15	1,30	
138	163,85	1,30	
139	162,60	1,25	
140	161,40	1,20	
141	160,15	1,25	
142	158,95	1,20	
143	157,80	1,15	
144	156,60	1,20	
145	155,45	1,15	
146	154,30	1,15	
137	153,20	1,10	
148	152,10	1,10	
149	151,05	1,05	
150	150,00	1,05	
151	148,90	1,10	
152	147,85	1,05	
153	146,85	1,00	
154	145,85	1,00	
155	144,85	1,00	
156	143,85	1,00	
157	142,90	1,95	
158	141,95	1,95	
159	141,00	1,95	
160	140,05	1,95	

Kurventafel Nr. 18

Versuch Nr. 18



Auswertung des Versuchs.

Tabelle Nr. 34

1. Mittlere spez. Wärme (c_m) des Endproduktes.

Versuchsdaten.

Temp.	Mittl. Temp.	c_m	w	i	t	f	ΔT	Q_s	Ww	e
140–200°	170°	0,61	23,35	1,61	9	4,184	75,7	103,1	30,5[51])	119

2. Hydrierwärme von Soyaöl.

a) Zwischen Ausgangsprodukt und Probe I

Jodzahl des Ausgangsproduktes	= 134.9)	Δ J. Z.
„ der Probe I	= 89,9)	45,0
Korrigierte Temperaturerhöhung ΔT	= 45,0°	
Mittleres Gewicht e	= 120,0 g	
Mittlere spez. Wärme c_m	= 0,58	
$c_m \cdot e$	= 69,6 cal	
W_w	= 30,5 „	
Q_s	= 100,1 „	
$Q_s \cdot \Delta T$	= 4500 „	
Korrektur für Wasserstoff	= 590 „	
Gesamtwärmemenge Q	= 5090 „	
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{120 \cdot 45}{100 \cdot 253{,}8}$	= 0,213	
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{5090}{0{,}213}$	= 23,9 k cal	

[51]) Ww = 28,6 + 1,9

b) Zwischen Probe I und Endprodukt

Jodzahl der Probe I	=	89,9) ΔJ. Z.
„ des Endproduktes	=	33,9) 56
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	62,5°
Mittleres Gewicht e	=	119,0 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,62
$c_m \cdot e$	=	74,8 cal
W_w	=	30,5 „
Q_s	=	105,3 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	6580 „
Korrektur für Wasserstoff	=	710 „
Gesamtwärmemenue Q	=	7290 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{119 \cdot 56}{100 \cdot 253{,}8}$	=	0,263
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{7290}{0{,}263}$	=	27,7 k cal

c) Zwischen Ausgangs- und Endprodukt

Jodzahl des Ausgangsmaterials	=	134,9) ΔJ. Z.
„ des Endproduktes	=	33,9) 101
Korrigierte Temperaturerhöhung Δ T	=	107,5°
Mittleres Gewicht e	=	119,5 g
Mittlere spez. Wärme c_m	=	0,61
$c_m \cdot e$	=	72,9 cal
W_w	=	30,5 „
Q_s	=	103,3 „
$Q_s \cdot \Delta T$	=	11120 „
Korrektur für Wasserstoff	=	1300 „
Gesamtwärmemenge Q	=	12420 „
Molekulare Absättigung $S_M = \frac{119{,}5 \cdot 101}{100 \cdot 253{,}8}$	=	0,476
Molekulare Hydrierwärme $Q_{H_2} = \frac{12420}{0{,}476}$	=	26,1 k cal

Tabelle Nr. 35

Jodzahlen und Rhodanzahlen für die Hydrierungsprodukte von Soyaöl.

Bezeichnung	Jodzahl-Mittelwert	Versuchsdaten: Einwage in g	vorgelegte ccm n/10 Halogen	zurücktitrierte ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	verbrauchte ccm n/10 Halogen	f = Faktor der $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Jodzahl
Ausgangsmaterial	134,9	0,1344	34,80	20,45	14,35	0,9910	134,3 H
		0,1151	34,80	22,52	12,28	0,9910	134,5 „
		0,1021	36,30	25,80	10,50	1,033	135,0 K
		0,1048	36,30	25,42	10,88	1,033	136,0 „
		0,1216	36,30	25,78	12,52	1,033	135,2 „
	Rh. Z.						
	80,3	0,0813	25,42	20,45	4,97	1,033	80,3 K
		0,1010	25,42	19,21	6 21	1,033	80,4 „
		0,1243	25,42	17,80	7.62	1,033	80,3 „
V. 16 Pr. I	82,3	0,1558	52,40	41,80	10,60	0,952	82,2 K
		0,1493	52,40	42,25	10,15	0,952	82,4 „
V. 16 Pr. II	53,6	0,1886	52,40	44,40	8,00	0,952	53,7 K
		0,1622	52,14	45,20	7,20	0,952	53,7 „
		0,1959	52,40	44,05	8,35	0,952	53,74„
V. 16 Pr. III	32,8	0,1810	52,40	47,70	4,70	0,952	32,8 K
		0,1824	52,40	47,65	4,75	0,952	32,8 „
V. 16 Pr. IV	21,0	0,2234	52,40	48,50	3,90	0,932	21,10 K
		0,2093	52,40	48,80	3,60	0,952	20,80 „
V. 16 Pr. V	11,3	0,2175	52,40	50,45	1,95	0,952	11,3 K
		0,2085	52,40	50,55	1,85	0,952	11,2 „
V. 16 E. Pr.	10,5	0,3201	52,40	49,50	2,50	0,952	10,9 K
		0,2251	52,40	50,50	1,90	0,952	10,2 „
V. 17 Pr. I	116,0	0,1224	41,90	40,15	11,75	0,952	116,0 H
		0,1260	41,90	29,80	12,10	0,952	116,1 „
V. 17 Pr. II	90,0	0,1268	41,90	32,35	9,55	0,952	91,0 H
		0,1603	39,37	28,40	10,97	1,036	90,0 „
		0,1178	36,14	28,08	8,06	1,033	89,8 K
		0,2079	36,14	21,97	4,17	1,033	89,4 „

Bezeichnung	Jodzahl-Mittelwert	Versuchsdaten: Einwage in g	vorgelegte ccm n/10 Halogen	zurücktritrierte ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	verbrauchte ccm n/10 Halogen	f = Faktor der $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Jodzahl
V. 17 Pr. III	66,2	0,1619	36,14	27,96	8,18	1,033	66,3 K
		0,2338	36,14	24,40	11,74	1,033	65,9 „
		0,1230	41,90	35,15	6,75	0,952	66,3 H
		0,1535	41,90	33,50	8,40	0,952	66,1 „
V. 17 Pr. IV	45,2	0,1350	41,90	36,80	5,10	0,952	45,7 H
		0,1408	41,90	36,60	5,30	0,952	45,5 „
		0,1852	36,14	39,80	6,34	1,033	44,9 K
		0,2800	36,14	26,53	9,61	1,033	45,0 „
V. 17 Pr. V	8,7	0,3661	36,14	33,71	2,43	1,033	8,7 K
		0,1521	41,19	40,80	1,10	1,033	8,7 H
	Rh. Z.						
V. 17 Pr. I	76,6	0,1122	18,35	11,80	6,55	1,033	76,6 K
		0,1016	18,35	12,40	5,95	1,033	76,7 „
V. 17 Pr. II	73,6	0,1091	18,35	12,23	6,12	1,033	73,6 K
		0,1026	18,35	12,60	5 75	1,033	73,6 „
V. 17 Pr. III	65,3	0,1418	18,35	11,32	7,03	1,033	65,0 K
		0,0746	18,35	14,61	3,74	1,033	65,7 „
V. 18 Pr. I	89,9	0,2087	36,12	21,76	14,36	1,033	90,1 K
		0,1721	36,12	24,37	11,75	1,033	89,7 „
V. 18 Pr. II	33,9	0,5480	36,12	21,95	14,17	1,033	33,9 K
		0,3986	36,12	25,86	10,26	1,033	33,8 „

Tabelle Nr. 36

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse über die Hydrierwärme.

Nr. des Vers.	Öl	Prod. zwischen	Zeit in Min.	J. Z	Δ T Korr. Temp. Erh.	Δ T_1 wahre Temp. Erh.	Molek. Hydrierwärme Einzelw.	Mittelw.
					°	°		
7	Ölsäure	A–1	10	27,1	25,3	39,4	22,9 k cal	
		A–2	20	56,1	55,8	86,8	24 3 „	24,9 k acl
		A–3	29	86,6	88,25	137,5	25,0 „	
		1–2	10	29,0	30,5	47,3	25,7 „	
		2–3	9	29,5	31,5	49,4	26,4 „	
8	Ölsäure	A–1	10	29,4	28,3	40,5	23,5 k cal	
		A–2	20	59,3	60,6	94,0	24,9 „	
		A–3	28	86,8	88,0	138,8	25,1 „	25,1 k cal
		1–2	10	29,9	32.2	50,5	26,5 „	
		2–3	8	27,5	27,25	43,7	25,3 „	
9	Ricinusöl	A–1	$17^1/_2$	43,4	45,1	76,5	23,3 k cal	
		A–2	25	56,3	60,8	105,4	24,8 „	
		A–3	40	70,0	74,8	117,2	24,6 „	25,0 k cal
		1–2	$7^1/_2$	12,9	14,75	22,9	26,6 „	
		2–3	15	13,7	14,0	24,3	25,8 „	
10	Ricinusöl	A–1	16	39,9	39,65	63,7	23,8 k cal	
		A–E	28	82,7	73,6	119,0	23,9 „	24,0 k cal
		1–2	12	34,8	34,4	56,0	24 4 „	
11	Ricinusöl	A–1	15	50,2	52,7	80,4	23,85kcal	
		A–E	22	80,0	83,25	126,5	24,0 „	24,1 k cal
		1–E	7	29,8	30,55	45,6	24,3 „	
12	Erdnußöl	A–1	10	24,0	26,55	41,8	26,1 k cal	
		A–2	20	50,2	55,65	85,1	25,3 „	
		A–3	30	74,1	82,8	127,5	25,7 „	
		A–4	40	79,0	87,6	137,6	26,1 „	
		1–2	10	26,2	29,15	44,4	25'4 „	25,4 k cal
		1–3	20	50,1	56,35	86,5	25,9 „	
		1–4	30	55,0	61,15	91,5	24,9 „	
		2–3	10	23,9	27,2	143,8	26,4 „	
		2 - 4	20	28,8	32,0	49,1	25,5 „	
		3–4	10	4,9	4,8	7,3	22,2 „	

Nr. des Vers.	Öl	Prod. zwischen	Zeit in Min.	J. Z.	Δ T Korr. Temp. Erh.	Δ T_1 wahre Temp. Erh.	Molek. Hydrierwärme Einzelw.	Mittelw
14	Erdnußöl	A–1	10	27,1	30,8	45,5	25,7 k cal	
		A–2	20	54,3	62,1	95,3	26,9 „	
		A–3	27	76,1	86,6	132,5	26,0 „	26.2 k cal
		1–2	10	27,2	31,3	49,8	25,9 „	
		2–3	7	21,8	24,6	38,3	26,3 „	
15	Erdnußöl	A–1	16	42,0	46,3	71,5	25,4 k cal	
		A–E	27	78,5	86,6	133,1	25,8 „	25,9 k cal
		1–E	12	36,4	40,3	62,0	26,4 „	
16	Soyaöl	A–1	26	52,6	63,15	89,0	24,9 k cal	
		A–4	71	113,9	127,55	186,0	24,9 „	
		1–2	15	28,7	31,55	45,0	24,6 „	25,2 k cal
		2–3	15	20,8	21,0	31,8	24,4 „	
		3–4	15	11,8	11,85	20,4	27,2 „	
17	Soyaöl	A–1	10	18,9	22,75	35,6	27,4 k cal	
		A–5	55	126,2	149,3	231,2	26,9 „	
		1–2	11	26,	30,25	46,9	25,6 „	27,1 k cal
		2–3	10	23,8	28,1	43,6	26,5 „	
		3–4	9	21,0	24,65	38,0	27,6 „	
		4–5	15	36,5	43,6	67,5	28,6 „	
18	Soyaöl	A–1	15	45,0	45,0	73,1	23,9 k cal	
		A–E	30	101,0	107,5	170,4	26,1 „	25,9 k cal
		1–E	15	56,0	62,5	97,5	27,7 „	

Anmerkung: In der 3. Spalte bedeutet:

A = Anfangsprodukt

E = Endprodukt

Die Zahlen die einzelnen Proben.

γ) Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, wurde die Hydrierwärme einmal zwischen Anfang und Ende der Reaktion, zum anderen in bestimmten Zeitabschnitten, in denen Proben entnommen worden waren, ermittelt. Betrachtet man die zwischen den Zeitpunkten der einzelnen Proben auftretende molekulare Hydrierwärme, so ist zunächst eine gewisse Unregelmäßigkeit der Einzelwerte festzustellen, die durch die nicht zu vermeidenden Differenzen in der Bestimmung der Zeit, der Temperatur und damit auch der Jodzahl bedingt sind, während die Abweichungen in der Größe der molekularen Hydrierwärme zwischen Anfangs- und Endprodukt bei den einzelnen Oelen nur wenig differieren. Trotz der genannten Unregelmäßigkeiten bei den partiell bestimmten Hydrierwärmen läßt sich bei den meisten Versuchen eine stetige Steigerung der Hydrierwärme mit fortschreitender Versuchsdauer feststellen. Betrachtet man aber die Temperaturzeitkurven, so ist leicht zu erkennen, daß nicht die Zeit, sondern die Temperatur für diese Aenderung verantwortlich zu machen ist. Wir finden zwischen dem Ausgangsprodukt und der ersten Probe, d. h. bei der Anfangstemperatur im allgemeinen eine beträchtlich niedrigere molekulare Hydrierwärme als zwischen der vorletzten und letzten Probe, bei denen die Temperatur um 40—60° höher liegt. Am auffallendsten ist dieser Gang bei Versuch Nr. 18 (Hydrierung von Soyaöl), bei dem zwischen Anfang und Probe I in einem Temperaturintervall von 143—170° eine molekulare Hydrierwärme von 23,9 k cal gefunden wird, während zwischen Probe I und Endprodukt in einem Temperaturintervall von 170 bis 202° die Hydrierwärme 27,7 k cal beträgt, das sind etwa 16% mehr als im erstgenannten Fall. Dieser Anstieg ist bedingt durch die Differenz in den spezifischen Wärmen von Stearinsäure und Oelsäure. Nach dem Kirchhoff'schen Satz ist bekanntlich die Differenz der spezifischen Wärme der reagierenden und der Reaktionsprodukte gleich dem Temperaturkoeffizienten der Wärmetönung des Prozesses. Bezeichnet man diese mit U, dann ist

$$\frac{dU}{dT} = \sum c_1 - \sum c_2$$

Ohne quantitative Aussagen machen zu wollen, weist die erhebliche Differenz zwischen den spezifischen Wärmen der Oelsäure und der Stearinsäure darauf hin, daß eine nicht unerhebliche Zunahme der Hydrierwärme mit einer Temperaturerhöhung verknüpft ist. Daß durch die Verschiedenheit der mittleren Reaktionstemperaturen der einzelnen Versuche größere Unter-

schiede in den daraus berechneten Hydrierwärmen bedingt sind, als durch die geringfügigen Fehler in der Bestimmung der spezifischen Wärmen der Hydrierungsprodukte hervorgerufen werden, war schon im Anschluß an die Bestimmung der spezifischen Wärmen erwähnt worden.

Zusammenfassend können für eine mittlere Reaktionstemperatur von 160° C folgende Mittelwerte der molekularen Hydrierwärme, d. h. für die Absättigung einer Doppelbindung, für die einzelnen Oele eingesetzt werden:

Oelsäure	= 25,0 k cal
Ricinusöl	= 24,5 „
Erdnußöl	= 25,5 „
Soyaöl	= 26,1 „

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Oelen dürften innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegen, sodaß man für Oele, wie sie die Technik im allgemeinen für die Hydrierrung verwendet, mit einer mittleren molekularen Hydrierwärme von 25 bis 26 k cal rechnen darf.

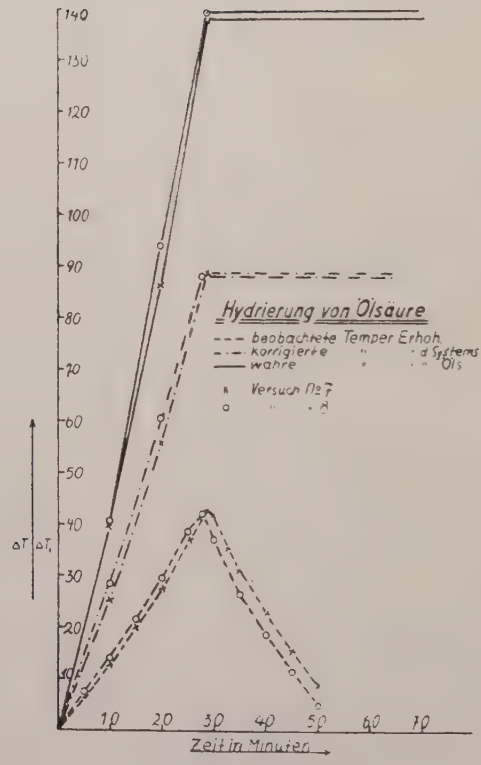
Daß diese bei der Hydrierung der Fette freiwerdende Wärme eine keineswegs geringzuwertende Energiequelle darstellt, geht schon aus dem Vergleich mit der molekularen Verbrennungswärme des Wasserstoffs hervor. Verbrennt man ein Mol Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser (Knallgasflamme), so wird dabei eine Wärmemenge von 68,4 k cal frei, das ist noch nicht ganz das Dreifache von dem Betrag, den die Anlagerung der gleichen Menge Wasserstoff an eine Doppelbindung der Fettsäuren liefert.

Aus den vorausgegangenen umfangreichen Berechnungen und Korrektionen, die zur Ermittlung der Hydrierwärme notwendig waren, dürfte zur Genüge klar werden, daß die der Beobachtung zugänglichen Temperatur-Zeit-Kurven über den Verlauf der Reaktion nur annähernde und qualitative Aussagen erlauben. Sie zeigen für alle Versuche das gleiche Bild: einen mehr oder minder starken Anstieg der Temperatur mit der Zeit, vom Augenblick der Hydrierung an gerechnet, bis zu einem Maximum und darauffolgendem Abfall. Um die Unterschiede bei den einzelnen Hydrierversuchen an ein und demselben Oel deutlich hervorzuheben, wurden die jeweils zu einem Oel gehörigen Temperatur-Zeit-Kurven nochmals in den nachstehenden Diagrammen Nr. 19, 20, 21 und 22 gestrichelt gezeichnet. Die dazu notwendigen Daten sind den jeweiligen Versuchsprotokollen entnommen.

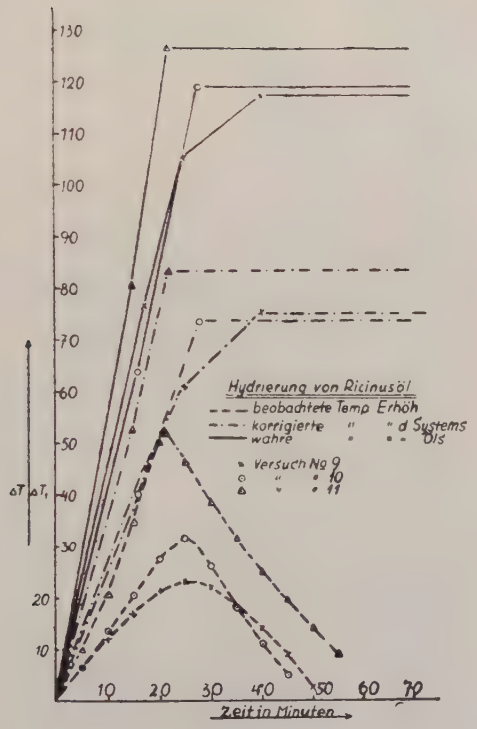
Bei den Versuchen mit Oelsäure sind größere Unterschiede im Hydrierungsverlauf kaum bemerkbar, ein Umstand, der nicht weiter verwunderlich erscheint, wenn man berücksichtigt, daß beide Versuche unter nahezu den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Bei weitem größer sind die genannten Unterschiede bei Ricinusöl. Wir haben hier neben einer ziemlich flach verlaufenden eine stark ansteigende Kurve, während die mittlere ungefähr dem Verlauf der Hydrierung von Oelsäure entspricht. Diese Unterschiede im Hydrierungsverlauf können von verschiedenen Faktoren herrühren. Wenn man von der Reinheit des Ausgangsmaterials absieht, das ja bei allen Versuchen das gleiche war, so bleiben zu berücksichtigen Aktivität und Menge des Katalysators, Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs und Rührgeschwindigkeit. Der letztgenannte Faktor muß ausscheiden, da die Rührgeschwindigkeit bei sämtlichen Versuchen konstant gehalten wurden. Welchem von den beiden übrigen Faktoren hierbei der größere Einfluß zuzuschreiben ist, wird weiter unten noch näher erörtert werden.

Die Kurvenbilder des Hydrierungsverlaufes bei Erdnuß- und Soyaöl sind denen des Ricinusöls weitgehend ähnlich.

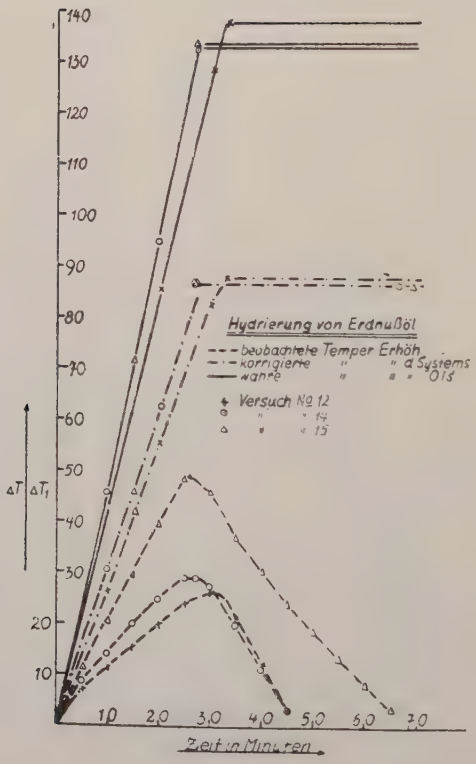
Kurventafel Nr. 19



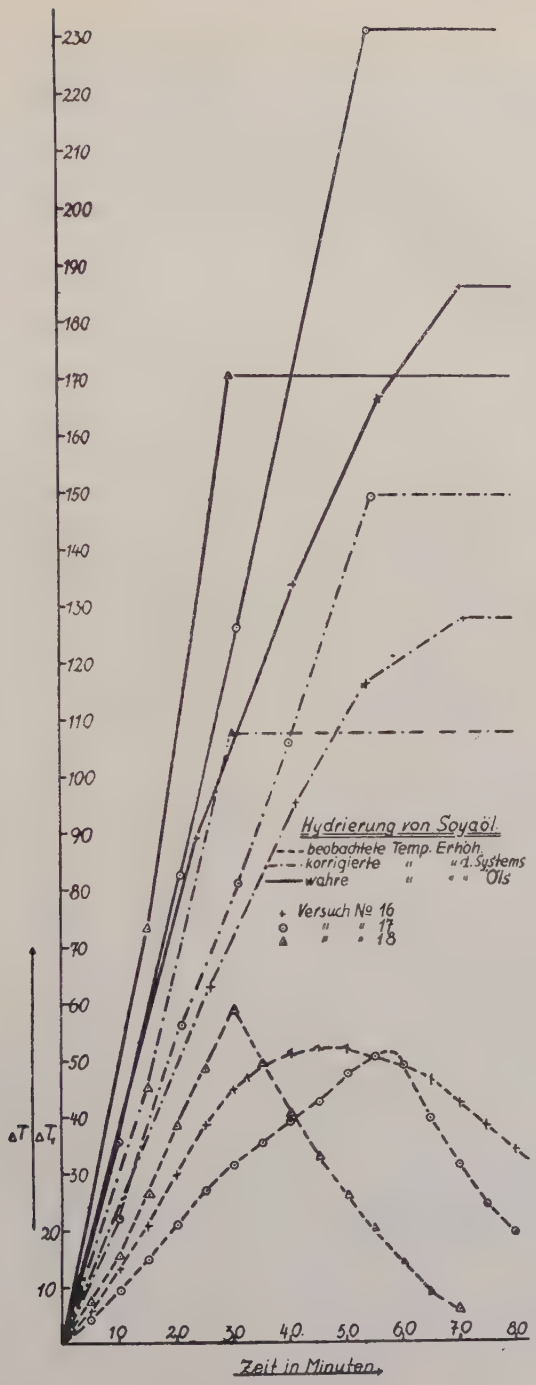
Kurventafel Nr. 20



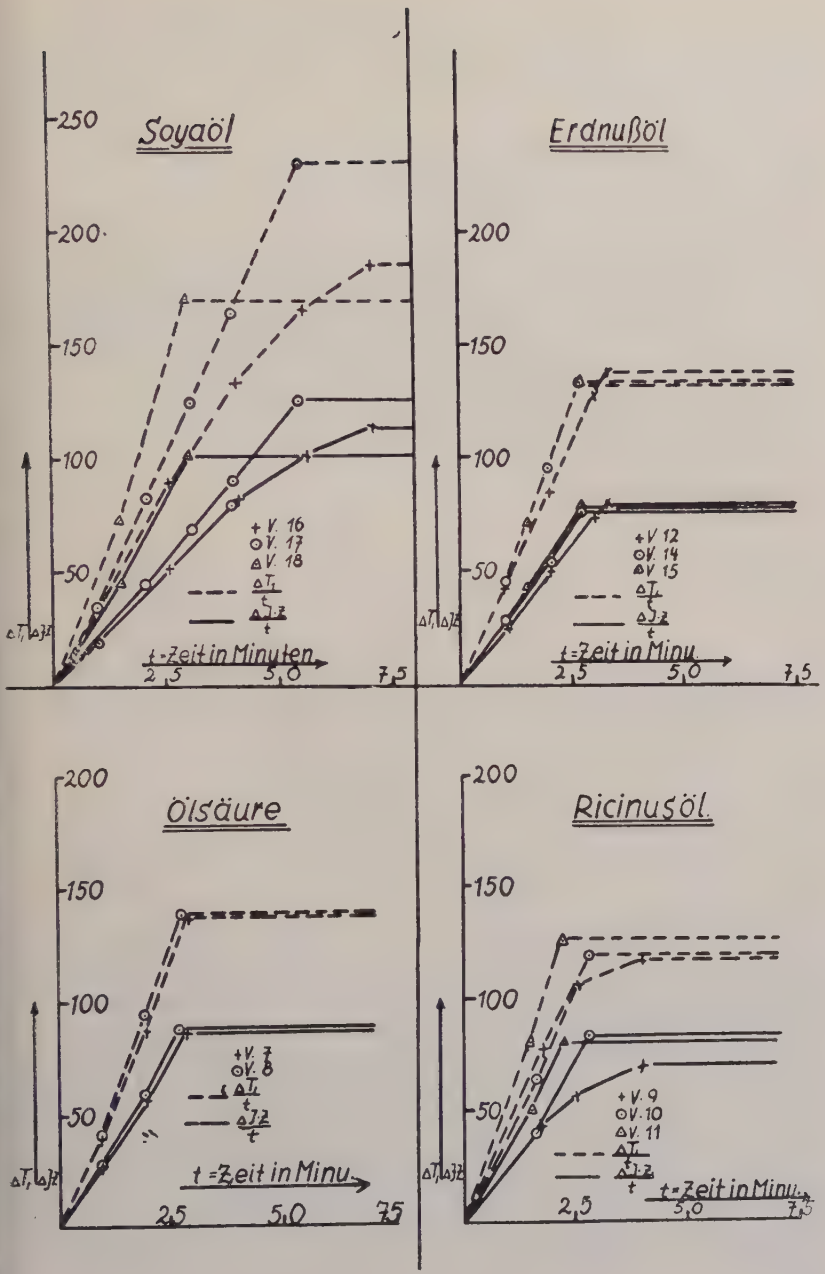
Kurventafel Nr. 21



Kurventafel
Nr. 22



Ein eigentliches Bild über den Verlauf des Prozesses erhält man erst, wenn man aus den Versuchsdaten „die wahre Temperaturerhöhung" des Oeles berechnet, unter der Voraussetzung, daß die Hydrierung ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung in einem System stattfindet, das dem Hydrierungsprozeß keinerlei Wärme entzieht, ein Vorgang, der in einer adiabatisch arbeitenden Apparatur verwirklicht werden könnte. Die Kurven, welche die wahre Temperaturerhöhung des Oeles in Abhängigkeit von der Hydrierdauer wiedergeben, zeigen in allen untersuchten Fällen von Beginn bis zu Ende der Reaktion einen nahezu linearen Verlauf. Sie sind in den Kurventafeln voll ausgezogen. Zwischen diesen und den beobachteten Kurven liegen die Schaulinien, welche die für den Wärmeaustausch mit der Umgebung „korrigierte Temperaturerhöhung" des benutzten Systems — also Calorimeter plus Oelfüllung — wiedergeben, strichpunktiert eingezeichnet. Die Daten für die beiden Temperaturerhöhungen sind aus der Tabelle Nr. 36 entnommen. Für die weiteren Erörterungen sind die letztgenannten Kurven ohne Belang, da sie nur ein Zwischenglied in der Berechnung der — „wahren Temperaturerhöhung" des Oels darstellen, während die vorgenannten (stark tusgezogenen) Kurven den wahren Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit wiedergeben. Aus ihnen kann die bei der Hydrierung der einzelnen Oele maximal auftretende Temperaturerhöhung direkt abgelesen werden. Allen diesen Kurven gemeinsam ist, wie schon erwähnt wurde, der nahezu lineare Anstieg der Temperatur mit der Zeit. Vom reaktionskinetischen Standpunkt aus kann diese Tatsache nur dadurch erklärt werden, daß der in den vorliegenden Fällen für die Hydrierungsgeschwindigkeit maßgebliche Faktor während der ganzen Versuchsdauer konstant bleiben muß, daß also nicht, wie sonst bei monomolekular oder bimolekular verlaufenden Reaktionen, die Menge der noch nicht umgesetzten Substanz die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick der Reaktion bestimmt. Mit anderen Worten: die Reaktionsgeschwindigkeit, die in diesem Falle durch die Temperaturzunahme in der Zeiteinheit bestimmt wird, ist konstant; demnach muß also auch der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Faktor konstant sein. Die gleiche Gesetzmäßigkeit finden wir wieder, wenn wir die Jodzahlabnahme in der Zeiteinheit als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wählen, wie dieses, in etwas verkleinertem Maßstab wiedergegeben, in dem Kurvenblatt Nr. 23 für alle vier untersuchten Oele geschehen ist. Auch hier besteht, mit Ausnahme von zwei Versuchen, bei denen gegen Ende ein Nachlassen der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten ist, eine lineare Beziehung zwischen Jodzahlabnahme


Soyaöl
250
200
150
100
50
+ V. 16
○ V. 17
△ V. 18
t = Zeit in Minuten
2,5
5,0
7,5
Erdnußöl
200
150
100
50
+ V 12
○ V. 14
△ V 15
t = Zeit in Minu
2,5
5,0
7,5
Ölsäure
200
150
100
50
+ V. 7
○ V. 8
t = Zeit in Minu
2,5
5,0
7,5
Ricinusöl.
200
150
100
50
+ V. 9
○ V. 10
△ V. 11
t = Zeit in Minu
2,5
5,0
7,5

und Zeit, also konstante Reaktionsgeschwindigkeit. Als die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussenden konstanten Faktoren kommen nach dem früher Gesagten nur die Strömungsgeschwindigkeit sowie Aktivität und Menge des Katalysators in Frage. Letztere Annahme besitzt die größere Wahrscheinlichkeit und die obengenannten Abweichungen lassen sich zwanglos durch ein Ermüden des Katalysators erklären.

Ein interessantes Ergebnis kann aus dem zuletzt beschriebenen Kurvenblatt Nr. 23 herausgelesen werden — die genauen Zahlenwerte finden sich ebenfalls in Tab. Nr. 36 —: es besteht nämlich offenbar eine einfache Beziehung zwischen Jodzahlabnahme und der wahren Temperaturerhöhung des Oels. Sowohl die Temperaturerhöhung mit der Zeit als auch die Jodzahlabnahme mit der Zeit stellen sich dar als Gerade, die ihren Ausgangspunkt im Nullpunkt des Koordinatensystems haben. Sie unterscheiden sich nur durch den Neigungswinkel, der als

$$\frac{\Delta T_1}{t} \quad \text{bezw.} \quad \frac{\Delta J \cdot Z \cdot}{t}$$

definiert ist. Es muß danach sein:

$$\frac{\Delta T_1}{t} = k \cdot \frac{\Delta J \cdot Z \cdot}{t},$$

wobei k für jedes Oel berechnet werden kann. Diese Berechnung liefert im Mittel für

Oelsäure	$k = 1{,}6$
Ricinusöl	$k = 1{,}6$
Erdnußöl	$k = 1{,}7$
Soyaöl	$k = 1{,}7$

d. h. der Faktor k kann für die vier untersuchten Oele als nahezu gleich angenommen werden. Für die Praxis der Fetthärtung besagt dieser Befund, daß unabhängig von der Art des Oeles und der zur Anwendung kommenden Größe der Charge bei einer Abnahme der Jodzahl um eine Einheit eine Temperaturerhöhung der Masse von 1,6—1,7° eintritt. Es kann mit einer Hydrierung, die 100 Jodzahleinheiten entspricht, eine Temperaturerhöhung von 160—170° C eintreten, wenn nicht für einen genügenden Abtransport der Wärme gesorgt wird. Weiterhin erscheint folgende Voraussage möglich: wird durch äußere Wärmezufuhr bis zum Beginn der Hydrierung erhitzt und beträgt beispielsweise die Abstrahlung der Apparatur bei dieser Temperatur 0,5° pro Minute,

so würde bei geeigneter Versuchsdurchführung die durch den Hydrierungsprozeß entwickelte Wärme hinreichen, die Temperatur des Systems während 5—6 Stunden konstant zu halten.

f) Zusammenfassung.

Aus den vorstehenden Versuchen und Erörterungen ergibt sich:

1. Bei der Hydrierung von Oelsäure, Ricinusöl, Erdnußöl und Soyaöl muß mit einer molekularen Hydrierwärme von 25 bis 26 k cal gerechnet werden.

2. Bei einer Jodzahlabnahme um eine Einheit tritt eine Temperaturerhöhung des Oels um 1,6—1,7° C ein.

B. Experimentelle Untersuchungen über den Reaktionsverlauf u. das Reaktionsgleichgewicht der Hydrolyse der Fette im heterogenen System u. die daraus abgeleiteten Wärmetönungen.

I. Das Reaktionsgleichgewicht und der Reaktionsverlauf bei der Fettspaltung.

1. Literaturübersicht.

Eingangs war bereits darauf hingewiesen worden, daß für den Prozeß der Hydrierspaltung vornehmlich die hydrolytische Spaltung durch reines Wasser in Frage kommt. Es war daher zu untersuchen, ob durch die Versuchsbedingungen der Hydrierspaltung hinsichtlich des Spaltprozesses andere Verhältnisse gegeben sind, als bei der einfachen Wasserspaltung. Das in der Literatur gegebene Material, das sich vorwiegend auf Betriebsergebnisse stützt, läßt eine eindeutige Beantwortung dieser Frage nicht zu. Die in der Praxis für die Fettspaltung übliche Arbeitsweise schafft Verhältnisse, die sich von den bei der Hydrierspaltung in Anwendung kommenden erheblich unterscheiden und nur unter der Voraussetzung zum Vergleich herangezogen werden könnten, daß einmal alle in Frage kommenden Faktoren genau bekannt sind, zum anderen eine nachträgliche Acidifikation mit Schwefelsäure nicht stattgefunden hat. Leider aber lassen die der Oeffentlichkeit zugänglichen Betriebsergebnisse die gewünschte Vollständigkeit vermissen, sodaß eine Ueberprüfung oder gar quantitative Ueberrechnung unmöglich ist. Es erübrigt sich daher auf diese Ergebnisse näher einzugehen; eine nahezu vollständige Zusammenstellung derselben findet sich in „Ubbelohdes Handbuch der Chemie und Technologie der Oele und Fette", 2. Aufl., Bd. I S. 226 ff., Bd. 3, I. Abtlg. S. 1—107 und Bd. 3, II. Abtlg., S. 1—26.

Als eine durch das Experiment sichergestellte Tatsache kann die Ansicht gelten, daß die hydrolytische Spaltung der Ester im homogenen wie im heterogenen System gemäß der Gleichung

$$C_3H_5\,(OCOR)_3 + H_2O \rightleftharpoons C_3H_5\,(OH)_3 + 3RCOOH$$

nicht als quadrimolekulare Reaktion vom Triglycerid unmittelbar zur freien Säure und zum freien Alkohol verläuft, sondern in einer Stufenfolge gemäß dem Schema [52])

$$C_3H_5\,(OCOR)_3 \xrightarrow{H_2O} C_3H_5\,(OH)\,(OCOR)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$C_3H_5\,(OH)_2\,(OCOR) \xrightarrow{H_2O} C_3H_5\,(OH)_3$$

Nach den Arbeiten von Treub [53]) werden jedoch im neutralen und sauren Medium die Monoglyceride bei weitem stärker gespalten als sie gebildet werden, sodaß sie in der Fettphase nicht auftreten können, während bei der Hydrolyse im alkalischen Medium auch die Diglyceride aus dem gleichen Grunde nicht auftreten können.

Bei der Hydrolyse im heterogenen System der Fettsäure-Ester sind für den Ort der Verseifung zwei Möglichkeiten gegeben, nämlich die wässerige Phase und die Trennungsschichten beider Phasen. Wenn auch die Fette im Wasser sehr schwer löslich sind, so muß doch mit einer gewissen Löslichkeit gerechnet werden. In diesem Falle wird die hydrolytische Spaltung im homogenen System in der oben angedeuteten Art stufenweise vor sich gehen, wobei die jeweilig gebildete Säuremenge entsprechend ihrer Löslichkeit als Bodenkörper ausfällt und neues Neutralfett in Lösung geht. Die Verseifungsgeschwindigkeit hängt unter diesen Umständen von der Geschwindigkeit der Diffusion des Fettes in das Wasser und von der Verseifungsgeschwindigkeit in der homogenen Lösung ab. Die Diffusionsgeschwindigkeit ihrerseits ist abhängig von der Größe der Berührungsfläche zwischen den beiden Phasen, also von dem Grad der Durchmischung von Fett und Wasser. Als Maß dafür kann bei Anwendung geeigneter Rührvorrichtung die Rührgeschwindigkeit angesehen werden. Da letztere in den meisten Fällen hinreichend gewählt wird, um die wässerige Phase im Zustand der Sättigung zu erhalten, ist nach dieser Annahme in erster Linie die Verseifungsgeschwindigkeit im homogenen System für die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System maßgebend.

---

[52]) Wegscheider, Monatsh. **29**, 83, 100, 126, 233; (1908).
[53]) Chem. Umschau **24**, 104, 122, 145 (1917).

Die Verseifung im homogenen System erfolgt nach dem Vorgang von R. Wegscheider[54]) derart, daß die Diglyceride doppelt so schnell und die Triglyceride dreimal so schnell in die nächstniedrigere Stufe übergehen, als die Monoglyceride gespalten werden. Andererseits aber wird die Löslichkeit der Monoester mindestens dreimal so groß und die der Diester mindestens eineinhalbmal so groß als die der Triester angenommen werden müssen. Die wässerige Lösung kann also niemals an diesen Zwischenprodukten übersättigt werden. Die Folge davon ist, daß sie in der Fettphase nicht nachgewiesen werden können.

Die auch von Treub vertretene Ansicht, daß die Spaltung vorwiegend an der Trennungsschicht der beiden Phasen vor sich geht, wird durch die Arbeiten von L. Lascaray[55]) gestützt. Die genannten Forscher gehen von den bekannten Langmuir-Harkins'schen[56]) Vorstellungen über die Struktur von Trennungsschichten aus, nach denen sich die polaren Gruppen der Glyceride gegen das Wasser richten. In der Schlußfolgerung führt diese Hypothese zu den gleichen Ergebnissen wie die Betrachtungsweise von Wegscheider.

Da nämlich die Polarität des Mono- und Diesters größer ist als die des Triesters, bleiben die genannten Zwischenprodukte mit ihren aktiven Gruppen in der Trennungsschicht gegen das Wasser gerichtet und können nicht in die Fettschicht eindringen, werden vielmehr bis zur völligen Verseifung in der Zwischenschicht festgehalten, sodaß auch bei dieser Annahme die Anwesenheit nachweisbarer Mengen von Mono- und Diglyceriden in der Fettschicht unwahrscheinlich ist.

Wie diese Angaben mit den Ergebnissen Kellners,[57]) die von Lederer[58]) einer quantitativen Auswertung unterworfen wurden, in Einklang zu bringen sind, kann nicht erklärt werden. Für eine mit 0,6% Zinkoxyd durchgeführte Autoklavenspaltung berechnete Kellner aus einem Spaltungsgrad von rd. 89% einen Glyzeringehalt der Fettschicht von 1,4%, während die Analyse einen Glyzeringehalt von 2,1% lieferte, also 50% Glycerin mehr als der Zusamensetzung eines Triglycerides entsprechen würde. Auch wenn man annimmt, daß die Verseifungs-

---

[54]) l. c.

[55]) Anales Soc. Espen. Fis, Quim **25,** 332 (1927). Seifensiederzeitung. 1925. S. 192.

[56]) Journ. Phys. Chim. **16,** 173 (1918).

[57]) Chem. Zeit. **33,** 453, 662, (1909).

[58]) Ubbelohde 1. c. Bd. III, Abt. 2, S. 16.

zahlen und der Glyceringehalt mit größter Genauigkeit bestimmt worden sind — eine Annahme, die hinsichtlich der Glycerinbestimmungsmethode nach Hehner und Steinfels[59]) sicher nicht in vollem Umfange zutrifft — so würde sich bei Abwesenheit eines Diglycerides ein Gehalt von wenigstens 50% Monoglycerid in dem nicht völlig verseiften Anteil berechnen. Leider fehlen Angaben über die Analyse dieses Produktes. Es darf wohl angenommen werden, daß das vermeintliche Vorkommen von 50% Monoglycerid auf die bei der Glycerinbestimmung unvermeidlichen Fehler zurückzuführen ist.

Nach diesen Feststellungen waren die aus der Technik stammenden Versuche über die hydrolytische Spaltung von Fetten als Grundlage für das neue Verfahren der Hydrierspaltung nicht verwertbar. Es mußten vielmehr unter den gleichen, bei der Hydrierspaltung gegebenen, Bedingungen Spaltungsversuche durchgeführt werden, die sich von den erstgenannten durch Abwesenheit von Wasserstoff-übertragenden Katalysatoren unterscheiden. Neben dem Studium des Reaktionsverlaufes, das nur in qualitativer Hinsicht interessierte, sollten vor allem unter eindeutig festgelegten Versuchsbedingungen die nach Eintritt des Hydrolysengleichgewichtes vorhandenen Ester- und Säuremengen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ermittelt werden, um gegebenenfalls daraus die Wärmetönung der Esterspaltung berechnen zu können, die zusammen mit der im vorigen Abschnitt bestimmten Hydrierwärme die Aufstellung einer Wärmebilanz der Hydrierspaltung ermöglicht.

2. Versuche.

Für die Versuche über die Esterspaltung gelangte ein raffiniertes Sonnenblumenöl, das von der Firma Thörl A.G., Harburg, bezogen war, zur Verwendung. Dieses Oel, mit dem auch eine große Zahl von Hydrierspaltungen ausgeführt wurde, bedurfte keiner weiteren Vorreinigung. Der Autoklav, in dem die Spaltungsversuche vorgenommen wurden, ist in dem Kapitel Hydrierspaltung auf Seite 182 beschrieben.

An Hand des gegebenen Ausgangsmaterials sollte das Gleichgewicht:

$$C_3H_5(OCOOR)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons C_3H_5(OH)_3 + 3RCOOH$$

[59]) Seifenfabrikant **25**, 1265 (1905); ebenda **30**, 505 (1910); Seifensiederzeitung **41**, 1257 (1914), **42**, 712 (1915).

für wechselnde Mengenverhältnisse der Komponenten Ester und Wasser in dem Temperaturbereich von 140—205° untersucht werden. Gewählt wurden die Verhältnisse Fett zu Wasser gleich 2:1, 3:1, 6:1.[60])

Oel und Wasser wurden genau eingewogen und in den Autoklaven gegeben. Nach Verschließen der Apparatur wurde diese auf Dichtigkeit geprüft, damit während der Reaktion keine Wasserverluste zu befürchten waren. Die Prüfung geschah durch Aufdrücken von Stickstoff, wodurch gleichzeitig die Luft aus den Autoklaven verdrängt wurde, um die schädlichen Einflüsse des Sauerstoffs auf das Reaktionsgut zu vermeiden. Nun wurden die Ventile geschlossen und die Heizung und das Rührwerk mit langsamem Gang eingeschaltet. Bis zum Erreichen der jeweiligen Reaktionstemperatur war eine Anheizdauer von 30—60 Minuten erforderlich. Bei dieser Art der Versuchsdurchführung war mit dem Zeitpunkt der erreichten Reaktionstemperatur noch kein merklicher Spaltungseffekt zu beobachten. Erst dann erfolgte bei höchster Rührgeschwindigkeit (300 Touren pro Minute) die Spaltung isotherm in einem Zeitintervall bis zu 125 Stunden. Die Abweichung von den angegebenen Mitteltemperaturen konnte infolge der unvermeidlichen Spannungsschwankungen nur innerhalb einer Grenze von $\pm 2^0$ eingehalten werden. In bestimmten Zeitabständen wurden kleine Proben entnommen und analysiert. Aus den ermittelten Säure- und Verseifungszahlen der einzelnen Proben ergab sich der jeweilige Spaltungsgrad. Um eine durch die Probenahme immerhin mögliche Verschiebung der Mengenverhältnisse der Ausgangsprodukte auszuschalten, wurden die Versuche nochmals ohne Probenahme in einer bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes ausreichenden Zeit wiederholt. Wesentliche Unterschiede in dem in beiden Fällen erreichten Gleichgewichtszustand ergaben sich jedoch nicht. Dieser Befund änderte sich auch nicht, wenn man die Spaltung bei Gegenwart geringer Mengen Zinkoxyd durchführte. Nur mußte im letztgenannten Falle dem Umstand Rechnung getragen werden, daß das Zinkoxyd eine gewisse Menge Seifen zu bilden vermag, die einen zu hohen Spaltungsgrad vortäuschen können. Es sei erwähnt, daß 1% Zinkoxyd, bezogen auf Fett, 7% Fettsäure zu binden vermag. Um Fehler in dieser Richtung zu vermeiden, wurde entweder das Reaktionsprodukt ohne Anwendung von Säuren direkt ausgeäthert, wobei die Zinkseifen ungelöst zurückblieben, oder diese wurden

---

[60]) Ueber eine Spaltung im Verhältnis 1:1, die an Maisöl durchgeführt wurde, s. S. 196.

nach Abtrennung durch Säure vollständig zerlegt und die Mengen der aus den Seifen entstandenen Fettsäuren in Abzug gebracht.

In den nachstehenden Tabellen sind die einzelnen Versuche mit ihren Ergebnissen zusammengestellt.

Tabelle Nr. 37

Versuch Nr. 77

1000 g Sonnenblumenöl + 500 g Wasser

Verhältnis = 2:1; Temperatur: 150°.

Nr. der Pr.	Zeit in Std.	Einw. in g	Verbr. ccm $\frac{n}{10}$ KOH	S. Z.	V. Z.	Spalt. Grad
1	16	0,2556	3,47	76,2	192	39,7 %
		0,2640	3,57	76,1		
2	32	0,2376	5,57	132,0	199	66,3 %
		0,2266	5,30	132,0		
3	64	0,2368	6,55	155,5	199	78,0 %
		0,2440	6,18	155,0		
Reakt. prod.	85	0,2536	7,65	169,7	200	84,9 %
		0,2414	7,30	169,7		

Tabelle Nr. 38

Versuch Nr. 78

750 g Sonnenblumenöl + 259 g Wasser

Verhältnis = 3:1; Temperatur: 140°.

Nr. der Pr.	Zeit in Std.	Einw. in g	Verbr. ccm $\frac{n}{10}$ KOH	S. Z.	V. Z.	Spalt. Grad.
1	15	0,2516	0,00	2	192	1 %
2	20	0,2364	0,27	7	194,5	3,6 %
3	24	0,2718	0,54	11,2	197	5,85 %
4	34	0,2370	0,98	23,1	198	11,6 %
5	40	0,2600	1,52	32,8	198	16,6 %
6	50	0,2670	2,28	47,8	199	24 %
7	60	0,2900	4,45	86,0	200	43 %
8	65	0,2618	3,80	100,0	200	50 %
9	72	0,2372	4,99	118	200	59 %
10	84	0,2248	5,64	140,8	200	70 %
11	94	0,2436	6,45	148,7	200	74,5 %
Reakt. prod.	108	0,2142	5,90	154,9	200	77,5 %

Tabelle Nr. 39

Versuch Nr. 79

750 g Sonnenblumenöl + 250 g Wasser
Verhältnis = 3:1; Temperatur 185°.

Nr. der Pr.	Zeit in Std.	Einw. in g	Verbr. ccm $\frac{n}{10}$ KOH	S. Z.	V. Z.	Spalt. Grad.
1	4	0,2820	0,43	8,6	193	4,4 %
2	6	0,2586	0,98	21,2	194	10,9 %
3	8	0,2132	1,95	51,44	195	26,3 %
4	10	0,2988	4,66	87,6	196	44,7 %
5	$12^1/_2$	0,2890	6,30	122,2	197	62 %
6	$13^1/_2$	0,2346	5,64	135,0	198	68,2 %
7	14	0,2224	5,53	139,6	198	70,6 %
8	15	0,2574	6,60	147,3	199	74,0 %
9	16	0,3252	8,80	151,0	200	75,5 %
10	17	0,3008	8,20	152,8	200	76,4 %
11	18	0,2644	7,17	153,1	200	76,6 %
12	19	0,2876	7,85	153,5	200	76,9 %
13	23	0 3232	8,90	154,9	200	77,4 %
14	$25^1/_2$	0,3688	10,20	155,2	200	77,6 %

Tabelle Nr. 40

Versuch Nr. 80

750 g Sonnenblumenöl + 250 g Wasser
Verhältnis = 3:1; Temperatur 205°.

Nr. der Pr.	Zeit in Std.	Einw. in g	Verbr. ccm $\frac{n}{10}$ KOH	S. Z.	V. Z.	Spalt. Grad
1	2	0,4000	0,43	6	192	3,1 %
2	3	0,3264	0,76	13	194	6,7 %
3	4	0,3240	1,20	22,5	194	11,6 %
4	5	0,2878	1,95	38,07	195	19,5 %
5	6	0,3394	4,22	69,96	196	35,7 %
6	7	0,4198	7,90	105,90	197	53,8 %
7	8	0,3200	7,70	135,10	198	69,8 %
8	9	0,4170	10,85	146,00	199	73,4 %
9	10	0,3126	8.58	153,80	199	73,8 %
10	11	0,4556	12,6	155,0	200	77,5 %
11	12	0,2364	9,0	154,9	200	77,5 %
12	13	0,2946	8,14	155,0	200	77,5 %
13	14	0,3692	10,2	155,3	200	77,6 %
14	15	0,3784	10,47	155,3	200	77,6 %
15	25	0,3100	8,56	155,1	200	77,5 %
Reakt. prod.	27	0,3362	9,27	154,8	200	77,4 %

Tabelle Nr. 41

Versuch Nr. 85

603 g Sonnenblumenöl + 299 g Wasser + 0,25% ZnO (bez. a. Oel).
Verhältnis = 2,1; Temperatur: 184°.

Nr. der Pr.	Zeit in Std.	Einw. in g	Verbr. ccm $\frac{n}{10}$ KOH	S. Z.	V. Z.	Spalt. Grad
1	2	0,4110	0,90	12,35	193	6,4 %
2	3	0,4088	1,81	24,8	194	12,8 %
3	4	0,4686	8,84	105,8	196	54,0 %
4	5	0,4228	11,5	146,60	199	74 %
5	6	0,5422	15,57	161,2	200	80,6 %
6	7	0,3612	10,80	167,8	200	83,8 %
7	8	0,3884	11,75	169,9	200	84,9 %
8	9	0,5914	17,88	169,8	200	84,9 %
End-prod.	13	0,4296	12,91	168,7	200	84,4 %

Versuch Nr. 81

1200 g Sonnenblumenöl + 200 g Wasser
Verhältnis 6:1; Temperatur 205°; Dauer 32 Stunden
Säurezahl = 136,7
„ = 136,6 Spaltungsgrad 68,3%
Verseifungszahl = 200
Analyse des Reaktionsproduktes:
Einwage: 0,5672 ——— 13,82 ccm n/10 KOH
1,1810 ——— 28,74 „ „ „

Versuch Nr. 84

898 g Sonnenblumenöl + 150 g Wasser
Verhältnis 6:1; Temperatur 184°; Dauer 24 Stunden.
Säurezahl = 137,8
„ = 137,7 Spaltungsgrad 68,9%
Verseifungszahl = 200
Analyse des Reaktionsproduktes:
Einwage: 0,4216 ——— 10,35 ccm n/10 KOH
0,3194 ——— 7,84 „ „ „

Versuch Nr. 90

1800 g Sonnenblumenöl + 300 g Wasser + 1,5 g ZnO
Temperatur 165°; Verhältnis 6:1, Dauer 26 Stunden.
Säurezahl = 139,0
„ = 139,4 Spaltungsgrad 69,6%
Verseifungszahl = 200
Analyse des Reaktionsproduktes:
Einwage: 0,3400 ——— 8,06 ccm n/10 KOH
0,3728 ——— 8,84 „ „ „

Versuch Nr. 82

300 g Sonnenblumenöl + 100 g Wasser
Verhältnis: 3:1; Temperatur 185°; Dauer 20 Stunden.
Säurezahl = 155,4
„ = 155,4 Spaltungsgrad 77,7%
Verseifungszahl = 199,8
Analyse des Reaktionsproduktes:
Einwage: 0,4610 g ——— 12,76 ccm n/10 KOH
0,4680 g ——— 12,96 „ „ „

Versuch Nr. 83

447 g Sonnenblumenöl + 149 g Wasser
Verhältnis 3:1; Temperatur 208°; Dauer 22 Stunden.
Säurezahl = 153,1
„ = 152,6 Spaltungsgrad 76,0%
Verseifungszahl = 200,5
Analyse des Reaktionsproduktes:
Einwage: 0,3352 g ——— 9,15 ccm n/10 KOH
0,5046 g ——— 13,72 „ „ „

Versuch Nr. 87

599 g Sonnenblumenöl + 200 g Wasser + 1,5 g ZnO
Verhältnis 3:1; Temperatur 187°; Dauer 20 Stunden.
Säurezahl = 155
„ = 155 Spaltungsgrad 77,5%
Verseifungszahl 199,8
Analyse des Reaktionsproduktes:
Einwage: 0,3822 g ——— 10,55 ccm n/10 KOH
0,3784 g ——— 10,45 „ „ „

Versuch Nr. 88

1500 g Sonnenblumenöl + 500 g Wasser + 0,25% ZnO (bez. a. Oel)
Verhältnis 3:1; Temperatur 185°; Dauer 27 Stunden.
Säurezahl = 156,6
„ = 156,4 Spaltungsgrad 78%
Verseifungszahl = 200
Analyse des Reaktionsproduktes:
Einwage: 0,4634 g ——— 12,96 ccm n/10 KOH
0,3673 g ——— 10,15 „ „ „

Versuch Nr. 89

1500 g Sonnenblumenöl + 500 g Wasser + 2,5 g ZnO
Verhältnis 3:1; Temperatur 160°; Dauer 20 Stunden.
Säurezahl = 156,5
„ = 156,0 Spaltungsgrad 78%
Verseifungszahl = 200
Analyse:
Probe I Einwage: 0,4264 g ——— 9,16 ccm n/10 KOH
(Nach 5 Stunden)
„ 0,4232 g ——— 9,06 „ „ „
Reaktionsprodukt:
„ 0,3246 g ——— 8,66 „ „ „
„ 0,4012 g ——— 10,67 „ „ „

Versuch Nr. 86

595 g Sonnenblumenöl + 299 g Wasser + 0,25% ZnO (bez. auf Oel)

Verhältnis 2:1; Temperatur 187°; Dauer 26 Stunden.

Säurezahl = 167,9

„ = 168,1 Spaltungsgrad 84,0%

Verseifungszahl = 200

Analyse des Reaktionsproduktes:

Einwage: 0,4266 g ——— 12,76 ccm n/10 KOH

0,4142 g ——— 12,41 „ „ „

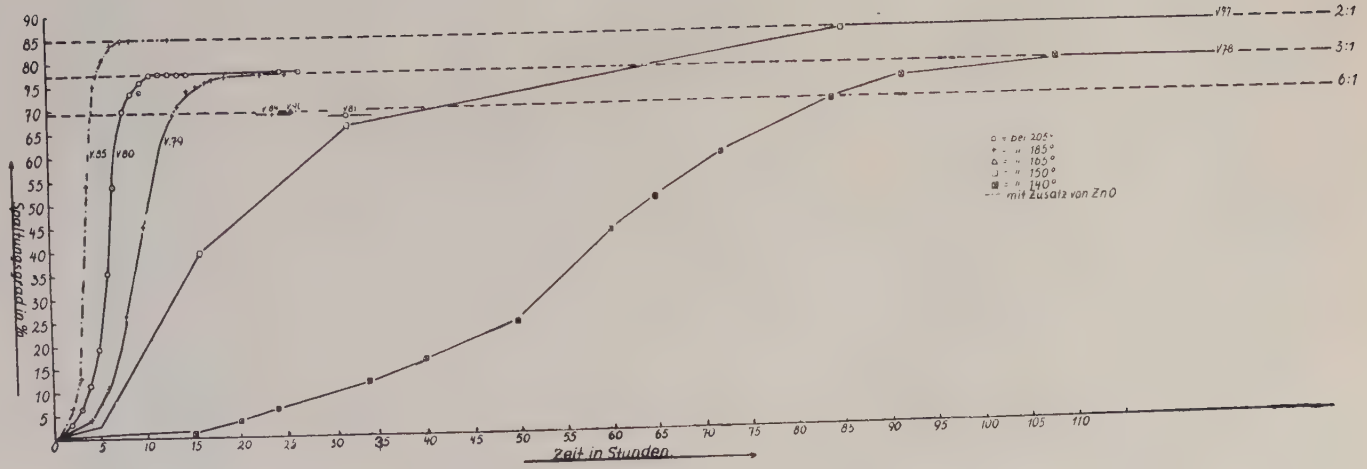
Die endgültigen Versuchsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

Tabelle Nr. 42

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Spaltung

Vers. Nr.	Verh. Oel zu W.	Temp. °C	Spalt. Grad	S. Z.	Mittl. Wert	Bemerkungen
77	2 : 1	150°	84,9 %	169,7		
85	2 : 1	184	84,4 %	168,7	168,8	mit 0,25 % ZnO
86	2 : 1	187	84,1 %	168,0		
78	3 : 1	140	77,5 %	154,9		
79	3 : 1	185	77,6 %	155,2		
80	3 : 1	205	77,4 %	154,8	154,6	
82	3 : 1	185	77,7 %	155,4		
83	3 : 1	208	76 %	152,8	155,2	mit 0,25 % ZnO
87	3 : 1	187	77,5 %	155		
88	3 : 1	185	78 %	156,5	155,9	
89	3 : 1	160	78 %	156,2		
81	6 : 1	205	68,3 %	136,7		
84	6 : 1	184	68,9 %	137,7	137,9	mit 0,25 % ZnO
90	6 : 1	165	69,6 %	139,2		

Kurventafel Nr. 24



3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Kurventafel Nr. 24 in der die Versuchsergebnisse zusammengefaßt sind, gibt zunächst ein anschauliches Bild des Spaltungsverlaufes bei verschiedenen Temperaturen. Bei Steigerung der Reaktionstemperatur, die durch verschiedene Markierung der Belegpunkte gekennzeichnet ist, macht sich unter sonst gleichen Bedingungen ein starkes Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar. Dieses findet seinen Ausdruck in dem immer steiler werdenden Verlauf der Kurve, für welche als Abszisse die Zeit in Stunden, als Ordinate die gefundenen Spaltungsgrade eingetragen sind. Eine noch stärkere Beschleunigung erfährt die Hydrolyse durch Zugabe von Spaltmitteln, wie an einem Vergleich der Versuche Nr. 80 und Nr. 85 deutlich ersichtlich ist (der mit Zusatz von 0,25% Zinkoxyd durchgeführte Versuch Nr. 85 ist durch —.—.— vor den übrigen hervorgehoben). Der Reaktionsverlauf ist bei allen Kurven typisch autokatalytisch. Die Erklärung ist einfach, wenn man bedenkt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System u. a. durch die Größe der Berührungsflächen der beiden Phasen bestimmt wird. Solange noch keine innige Emulsion gebildet ist, also zu Beginn des Prozesses, bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit hinter der für eine bimolekulare Reaktion zu erwartenden zurück. Erst wenn die Berührungsfläche zwischen den beiden Phasen genügend ausgebildet ist, folgt die Hydrolyse den für bimolekulare Reaktionen geltenden Gesetzen. Es schließt sich also an das erste flachverlaufende Kurvenstück ein ziemlich steil, nahezu linear ansteigendes Stück an, das sich gegen Ende asympthotisch dem Grenzwert nähert. Diesen Verlauf finden wir auch an dem unter Zusatz von Zinkoxyd durchgeführten Versuch, nur ist hier die Dauer des Emulsionsbildungsprozesses gegenüber den anderen Versuchen wesentlich abgekürzt, so daß von vornherein ein steiler Anstieg des Spaltungsgrades erfolgt.

Ein unerwarteter aber interessanter und für die weiteren Betrachtungen grundlegender Befund kommt in der Lage der Grenzwerte zum Ausdruck, bei dem der Gleichgewichtszustand des Systems

$$\text{Erster} + 3\ \text{Mol Wasser} \rightleftharpoons \text{Alkohol} + 3\ \text{Mol Fettsäure}$$

erreicht ist. Hier zeigt sich überraschenderweise, daß entgegen den bisherigen Annahmen für die Fettspaltung das Gleichgewicht, da ist also der im Maximum erreichbare Spaltungsgrad, innerhalb der Versuchsfehler unabhängig ist von der Reaktionstemperatur. Er wurde nur durch die gewählten Mengenverhältnisse von Fett

und Wasser bedingt. Auch der Zusatz geringer Mengen Spaltmittel ändert nichts an diesem Befund, wenn man die auf S. 164 gemachten Einschränkungen berücksichtigt. Die für die untersuchten Mengenverhältnisse maximal erreichbaren Spaltungsgrade sind in der Kurventafel durch punktierte Horizontalen eingetragen.

Die gefundenen Ergebnisse stehen mit den bisherigen aus der Praxis stammenden und in die Literatur eingegangenen Befunde scheinbar in Widerspruch. Wird doch in den vorliegenden Versuchen bei einem Mengenverhältnis von Fett und Wasser wie 2:1 ein Spaltungsgrad von nicht mehr als etwa 85% erreicht, während man bisher annahm [61]), daß bei diesem Verhältnis eine Spaltung von wenigstens 97—98% erzielbar sei. Dieser Widerspruch klärt sich auf, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß die Technik fast ausschließlich unter Anwendung von Spaltmittel arbeitet. Als solche kommen vorwiegend die Oxyde des Calciums, Magnesiums und des Zinks in Frage, und zwar in Mengen von 0,5—3% des Fettansatzes. Diese Oxyde binden während der Spaltung einen äquivalenten Teil der Fettsäuren als Seifen, die nach beendigter Spaltung durch Ansäuern mit Mineralsäuren zerstört werden. Dieser Anteil muß von der Gesamtmenge der erhaltenen Fettsäuren abgezogen werden, wenn man den durch hydrolytische Spaltung allein sich ergebenden Spaltungsgrad berechnen will. Der Prozentsatz der zugegebenen Spaltmittel erscheint auf den ersten Augenblick gering, er bedingt jedoch bei dem hohen Molekulargewicht der Fettsäuren eine wesentliche Verschiebung der Versuchsverhältnisse. Ist z. B. das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren 280, so werden durch 1% Zinkoxyd etwa 7% Fettsäuren, durch 1% Calciumoxyd 10%, durch 1% Magnesiumoxyd 14% Fettsäuren als Seifen gebunden. Bei einem Zusatz von 2—3% dieser Stoffe, der für technische Versuche als durchaus üblich angenommen werden darf, können also je nach Art und Menge des Oxyds, 15—42% der Fettsäuren als Seifen vorliegen, die ihrerseits nur zum Teil hydrolysiert sind. In solchen Fällen kann man natürlich nicht von einer reinen Wasserhydrolyse sprechen.

II. Bestimmung der bei der hydrolytischen Spaltung der Fettsäureester auftretenden Wärmetönung.

Für die Aufstellung der Wärmebilanz der Hydrierspaltung ist neben der bereits ermittelten Hydrierwärme der zahlenmäßige Wert der bei der Spaltung auftretenden positiven oder negativen

---

[61]) Ubbelohde, Handb. d. Oele u. Fette, Bd. III, I. Abtl. S. 26ff.

Wärmetönung erforderlich. Die Wärmetönung muß natürlich für molare Mengen angegeben werden, um einen Vergleich mit der Hydrierwärme zu ermöglichen. Die Wege, die zu dem genannten Wert führen, sind zunächst die gleichen wie bei der Bestimmung der Hydrierwärme. Allerdings kann an eine direkte Bestimmung unter den bei der Spaltung obwaltenden Versuchsbedingungen nicht gedacht werden, dagegen vermag die Gleichung der Reaktionsisochore, die sich aus den Gleichgewichtskonstanten der Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen ergibt, zu dem gewünschten Ziel zu führen. Im vorliegenden Fall stehen uns also zwei indirekte, aber thermo-dynamisch begründete Verfahren zur Bestimmung der in Frage kommenden Wärmetönung zur Verfügung.

1. Berechnung der Bildungswärme der Ester aus den Verbrennungswärmen der an der Reaktion teilnehmenden Produkte.

Zur Berechnung der bei der Esterhydrolyse auftretenden Wärmetönung aus den Verbrennungswärmen der beteiligten Stoffe geht man in der gleichen Weise vor, wie bei der Berechnung der Hydrierwärme. (s. S. 11 f.) Im Nachstehenden werden die Bildungswärmen aus den Verbrennungswärmen berechnet, die dem Zahlenwert nach gleich, dem Vorzeichen nach umgekehrt den Spaltwärmen sind. Die hier zu Grunde gelegten Verbrennungswärmen sind der Zusammenstellung von W. A. Roth [62]) entnommen und finden sich in der nachstehenden Tabelle.

---

[62]) Houben, Die Methoden der organischen Chemie. Bd. I, 1925.

Tabelle Nr. 43

Verbrennungswärmen.

Name	Formel	spez. Verbr. Wärme	molekulare Verbr. Wärme
Methyalkohol	CH_4O	5333	170,8 k cal
Aethyalkohol	C_2H_6O	7332	337,6 „
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	3491	209,6 „
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	5270	390,2 „
Aethylacetat	$C_5H_8O_2$	6096	536,8 „
Glycerin	$C_3H_8O_2$	4312	397,0 „
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	5884	524,8 „
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	8844	1770,3 „
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	9134	2087,9 „
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	9739	3300,3 „
Brassidinsäure	$C_{22}H_{42}O_2$	9718	3293,4 „
Tributyrin	$C_{15}H_{26}O_6$	6231	1942,9 „
Trilaurin	$C_{39}H_{74}O_6$	8930	5703,5 „
Trimyristin	$C_{45}H_{86}O_6$	9196	6657,0 „
Trierucin	$C_{69}H_{128}O_6$	9714	10275,0 „
Tribrassidin	$C_{69}H_{128}O_6$	9742	10246,0 „

Die sich daraus ergebenden Bildungswärmen der einzelnen Ester sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle Nr. 44

Bildungswärmen der Ester.

Name	Formel	Bildungswärme	% der Verbr. Wärme des Esters
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	− 10 k cal	
Aethylacetat	$C_5H_8O_2$	+ 10,4 „	
Tributyrin	$C_{15}H_{26}O_6$	+ 18,5 „	0,95 %
Trimyristin	$C_{45}H_{86}O_6$	+ 4,0 „	0,06 %
Trierucin	$C_{69}H_{128}O_6$	+ 31,3 „	0,3 %
Tribrassidin	$C_{69}H_{128}O_6$	+ 23,6 „	0,23 %
Trilaurin	$C_{39}H_{74}O_6$	+ 5,0 „	0,087 %

Zunächst seien die Methyl- und Aethylester der Essigsäure betrachtet. Daß die Bildungswärme des Methylacetats aus den Komponenten negativ sein soll, erscheint nach den Untersuchungen an Ester-Wasser-Systemen wenig wahrscheinlich. Es müßte

dann die Gleichgewichtskonstante einen negativen Temperaturkoeffizienten haben. Noch eindeutiger werden die Rückschlüsse, die man aus dem eingehend untersuchten Gleichgewicht Aethylalkohol-Essigsäure ziehen darf. Bei äquivalenten Mengen der Ausgangsstoffe zeigt dieses Gleichgewicht folgende Zusammensetzung:

$$\frac{1}{3} \text{ Mol Alkohol} + \frac{1}{3} \text{ Mol Essigsäure} + \frac{2}{3} \text{ Mol Wasser} + \frac{2}{3} \text{ Mol Ester.}$$

Und dieses Mengenverhältnis blieb selbst nach 17jähriger Reaktionsdauer konstant.[63]) Ebenso ist eine merkliche Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Temperatur bislang noch nicht beobachtet worden. Aus der Wärmetönung von + 10 k cal, die sich aus den Verbrennungswärmen berechnet, findet man für die Gleichgewichtskonstante einen Temperaturkoeffizienten, von etwa 1,25, d. h. eine Temperaturerhöhung von 20 auf 150° bedingt eine Vergrößerung der Gleichgewichtskonstanten auf das 160fache. Das Experiment dagegen findet keine oder eine völlig belanglose Veränderung dieser Konstanten, so daß höchstenfalls eine Wärmetönung von +1 oder —1 k cal möglich ist. Wenn wir nach dieser Betrachtung zu dem Schluß kommen, daß so wohl definierte Substanzen wie Methylalkohol, Aethylalkohol und Essigsäure und die sich daraus ergebenden Ester bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen Fehler von 1—2% auftreten können, so erscheint eine Berechnung der Bildungswärmen der Glycerinester der höheren Fettsäuren an ihren Komponenten wenig Erfolg versprechend. Immerhin muß bei unvoreingenommener Betrachtung damit gerechnet werden, daß bei der Hydrolyse der Glycerinester andere Verhältnisse vorliegen als bei den Estern der einwertigen Alkohole.

Wenn wir die Bildungswärmen der einzelnen Glycerinester betrachten, so läßt sich in der Aufsteigenden Reihe von Tributyrin bis Trierucin an den Bildungswärmen keinerlei Gesetzmäßigkeit erkennen. Eine Erklärung für diese Regellosigkeit der Werte findet sich in der letzten Spalte der Tabelle, in welcher die Bildungswärme der Ester als prozentualer Anteil ihrer Verbrennungswärmen angegeben ist. Nach diesen Berechnungen bewegt sich die Größe der Bildungswärmen zwischen 0,06 bis 1% der Verbrennungswärmen, also in einer Größenordnung, die als Fehlergrenze der calorimetrischen Bestimmung angesehen werden kann, so daß den berechneten Bildungswärmen der Ester keinerlei praktische Bedeutung beizumessen ist.

---

[63]) Nernst, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl., S. 535, (1926)

2. Berechnung der Bildungswärmen der Ester aus der Reaktionsisochore des Estergleichgewichtes.

Den zweiten Weg zur Bestimmung der bei der Hydrolyse der Fettsäureester auftretenden Wärmetönung liefert die thermodynamische Auswertung der Hydrolysengleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen.

Reagieren in einem beliebigen Lösungsmittel m Moleküle eines Stoffes A mit n Molekülen des Stoffes B zu p Molekülen des Stoffes D und q Molekülen des Stoffes E, so gilt für eine bestimmte Temperatur die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes:

$$K = \frac{A^m \cdot B^n}{D^p \cdot E^q}$$

Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Größe der Gleichgewichtskonstanten unterrichtet uns die Gleichung der Reaktionsisochore:

$$dl_n \frac{K}{dT} = \frac{U}{R \cdot T^2}$$

Hierbei bezeichnet lnK den natürlichen Logarithmus von K, T die absolute Temperatur R die Gaskonstante und U die gesuchte Wärmetönung des Prozesses. Die Intregration der Gleichung

$$dl_n K = \frac{U}{R \cdot T^2} \cdot dT \quad \text{liefert}$$

$$l_n K = \int \frac{U}{R \cdot T^2} \cdot dT + C = - \frac{U}{R \cdot T} + C ,$$

worin C eine unbestimmte Integrationskonstante darstellt.

Nimmt K für die Temperaturen T_1 und T_2 die Werte K_1 und K_2 an, dann ist

$$l_n K_1 = - \frac{H}{RT_1} + C \quad \text{und} \quad l_n K_2 = - \frac{U}{RT_2} + C$$

Durch Subtraktion ergibt sich

$$l_n K_1 - l_n K_2 = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Für den praktischen Gebrauch, bei welchem man U in Calorien ausdrückt, beträgt der Wert für die Gaskonstante R 1,985. Nimmt man den Korrektionsfaktor für natürliche Logarithmen in

die Briggs'schen noch hinzu, so erhält man als endgültige Gleichung:

$$U = \frac{4{,}571\ (\log.\ K_2 - \log.\ K_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}\ \text{cal}$$

Zum Zwecke der Berechnung der Wärmetönung aus der Reaktionsisochore müssen die Gleichgewichtskonstanten der Esterhydrolyse bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Bezeichnet man im vorliegenden Fall den Alkohol (Glycerin) mit A, die Säure mit S, den Ester mit E und das Wasser mit W, dann spielt sich folgende Reaktion ab.

$$A + 3\ S \rightleftharpoons E + 3\ W$$

Für den Gleichgewichtszustand ist dann

$$\frac{[A] \cdot [S]^3}{[E] \cdot [W]^3} = K$$

Das Massenwirkungsgesetz gilt in dieser Form nur für die wässerige homogene Phase. Welche Größen hierbei als „aktive Massen" für die einzelnen Komponenten in Rechnung zu setzen sind, kann nicht ohne weiteres gesagt werden, da die experimentellen Unterlagen für die Ermittlung dieser Größen fehlen. Es müßten zu diesem Zwecke ausgedehnte Versuchsreihen über die Löslichkeit von Fettsäuren und Glyceriden in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration des Glycerinwassers angestellt werden. Ohne diese Unterlagen ist eine Berechnung der Konstanten K nur unter einschränkenden und mit einer gewissen Willkür behafteten Annahmen möglich. Es soll aus diesen Gründen auf eine derartige Berechnung verzichtet werden.

Wenn auch die Berechnung der Konstanten K Schwierigkeiten bereitet, so gelangt man doch zu recht einfachen Beziehungen zwischen den molaren Mengen von Glycerin und Wasser im Gleichgewichtszustande des Systems. Diese liefern nämlich folgende Werte für das Verhältnis

Fett : Wasser	wie	6 : 1	= Wasser ; Glycerin	wie	8,6 : 1
„ „	„	3 : 1	= „ „	„	18 : 1
„ „	„	2 : 1	= „ „	„	26 : 1
„ „	„	1 : 1	= „ „	„	52 : 1

Bezeichnet man die jeweiligen Mengenverhältnisse von Fett zu Wasser in ursprünglichen Ansatz mit f und multipliziert den in der letzten Spalte gegebenen Molenbruch m mit diesem Faktor, dann wird das Produkt m·f eine Konstante K', die für die untersuchten Fette den Wert 52 besitzt. Aus dieser Konstante K' und den oben genannten Beziehungen berechnet sich für ein molares Verhältnis von Fett zu Wasser, das bei einem Gewichtsverhältnis von 16,2:1 gegeben ist, ein Spaltungsgrad von nahezu 50%; d. h. bei der Einwirkung von 3 Mol Wasser auf 1 Mol Glycerinester entsteht folgendes Gleichgewicht:

½ Mol Alkohol + 3/2 Mol Säure + 3/2 Mol Wasser + ½ Mol Ester.

Für die Spaltung von Essigsäureester lautet die entsprechende Gleichung:

⅓ Mol Alkohol + ⅓ Mol Säure + ⅔ Mol Wasser + 3/2 Mol Ester.

Die Hydrolyse der Glycerinester ist danach stärker als die der Aethylester. Die zuletzt gegebene Berechnung gründet sich lediglich auf die experimentell gefundenen Tatsachen, ohne daß hierfür zunächst eine theoretische Erklärung gegeben werden kann. Immerhin deutet sie darauf hin, daß für die Abhängigkeit des Spaltungsgrades von den Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe recht einfache Verhältnisse vorliegen müssen. Eine Berechnung der Gleichgewichtskonstanten soll damit nicht gegeben werden. Im vorliegenden Falle erübrigt sich eine Berechnung dieser Konstanten, denn wenn die bei verschiedenen Temperaturen erzielten Spaltungsgrade die gleichen sind, müssen natürlich auch die daraus abgeleiteten Konzentrationen der einzelnen Stoffe, die in der obenstehenden Gleichung benötigt werden, die gleichen sein, d. h. die Konstanten K_1 und K_2 bei den verschiedenen Temperaturen identisch werden. Die Wärmetönung des Prozesses kann danach nur Null oder von Null sehr wenig verschieden sein.

Um einen Ueberblick zu geben, in welcher Weise sich die Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur verschieben würde, wenn der Prozeß mit einer Wärmetönung von a k cal verläuft, wurde unter Zugrundelegung der Gleichung der Reaktionisochore die Größe K für verschiedene a Werte berechnet. Nimmt man die Gleichgewichtskonstante bei 20° mit 1 an, dann errechnen sich für eine Temperatursteigerung von 130° die nachstehenden K Werte:

a	K
1 k cal	1,6
2 „	3,0
5 „	12,6
10 „	162
20 „	12 600
25 „	324 000
30 „	4 270 000

3. Besprechung der Ergebnisse.

Zur Beleuchtung dieses Zusammenhanges sollen die Spaltungsergebnisse, die bei der Twitschell- und Enzymspaltung erhalten werden, herangezogen werden. Es darf vorausgeschickt werden, daß den drei in der Praxis gebrauchten Verfahren das gleiche Prinzip gemeinsam ist, nämlich hydrolytische Spaltung des Esters bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Katalysatoren. Der Unterschied in den einzelnen Verfahren besteht also nur in der Art des Katalysators und in der für die Reaktion in Anwendung kommenden Temperatur. Da es im Wesen des Beschleunigers liegt, daß durch seine Anwesenheit wohl der Reaktionsverlauf, nicht aber das Reaktionsgleichgewicht beeinflußt werden kann, so bleibt als einziger Unterschied die Reaktionstemperatur bestehen. Die Durchsicht der Literatur über die bei den genannten Verfahren erzielten Spaltungsgrade lehrt, daß bei gleichem Verhältnis von Fett zu Wasser nahezu die gleichen Ausbeuten an Fettsäuren erzielt werden. Vom thermo-dynamischen Standpunkt aus betrachtet, heißt das nichts anderes als: die Gleichgewichtskonstanten sind auch innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 130° die gleichen. Vergleicht man mit diesem Befund die in der obenstehenden Tabelle berechneten Werte, für welche eine Temperaturerhöhung von 20 auf 150° bei einer Wärmetönung von 25 k cal — die aus den Verbrennungswärmen hergeleitet werden könnte — eine Erhöhung der Geichgewichtskonstanten auf mehr als den 300 000fachen Wert vorsieht, so wäre bei einer Temperatur von 20—30°, — die bei der Enzymspaltung vorliegt, — eine Hydrolyse der Glyzerinester überhaupt nicht möglich.

Durch die vorstehende Ueberlegung werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit, die anfänglich überraschend erschienen, gestützt.

III. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der Spaltungsversuche lassen sich also dahingehend zusammenfassen, daß durch Temperaturerhöhung zwar eine wesentliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit des Spaltungsprozesses erzielt werden kann, nicht aber ein höherer Spalteffekt, da die Wärmetönung der Esterhydrolyse praktisch Null ist.

C. Ueber die Hydrierspaltung.

1. Apparatur.

Die Technik benutzt für die Spaltung der Fette meist Kupferapparaturen, da Eisen durch die Fettsäuren angegriffen und dadurch mißfarbene, schwer zu reinigende Produkte entstehen. Für meine Laboratoriumsversuche stand ein Autoklav aus Monelmetall zur Verfügung. Das eigentliche Druckgefäß faßte etwa 2½ Liter und war gegen die Außentemperatur durch einen Aluminiumblock isoliert. Die Heizung erfolgte auf elektrischem Wege. Da bei Temperaturen bis 230° C gearbeitet werden mußte, bei denen der Wasserdampf schon etwa 30 Atmosphären Druck entwickelt und außerdem noch ein Wasserstoffdruck von durchschnittlich 20 Atmosphären hinzukam, waren die Maße des Autoklaven für 80 Atmasphären Betriebsdruck berechnet. Die innige Durchmischung des Inhalts erfolgte durch einen Rührer von einer Umdrehungszahl von 300 pro Minute, dessen Wirkung noch dadurch erhöht wurde, daß ein Prellblech über den Rührflügeln angebracht war. Durch ein Rohr, das fast bis auf den Boden führte, konnten jederzeit Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen werden. Ein zweites Ventil gestattete das Ablassen des Ueberdrucks, ohne daß von dem Inhalt etwas verloren ging. Die Stopfbuchse, deren Füllung zur Betriebssicherheit des öfteren erneuert wurde, wurde durch Wasser gekühlt. Die Dichtung zwischen Deckel und Kessel bestand aus einem Bleiring, der vor jedem Versuch noch mit dem jeweils verwendeten Oel benetzt wurde.

2. Katalysator.

Die Katalysatoren wurden nach verschiedenen Methoden dargestellt: durch Zersetzung von Nickelformiat in Oel bei Gegenwart von Wasserstoff oder Kohlendioxyd, durch Imprägnierung von Kieselgur oder Kohle mit Nickelnitrat oder Formiat mit nachfolgender Zersetzung und Reduktion, durch Fällen von Nickelkarbonat auf Kieselgur aus der Lösung des Sulfates oder Nitrates mit darauffolgender Zersetzung bei gewöhnlichem Druck unter Anwendung verschiedener Reduktionstemperaturen zwi-

schen 280 und 350°. Es kamen also nur Nickelkatalysatoren zur Verwendung, deren sich auch die Technik bedient. Auf die Verwendung von Edelmetallkatalysatoren, wie sie häufig für Laboratoriumsversuche benutzt werden, wurde wegen zu hohen Preises verzichtet.

a) Trägerkatalysator.

Für gewöhnlich wurde zur Darstellung des Katalysators folgender Ansatz gewählt:

50 g Nickelnitrat + 6 aqu = 10 g Nickel + 90 g Kieselgur (Präparat Kahlbaum, geglüht) wurden mit 150 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit konzentrierter Sodalösung (200 g $Na_2 CO_2$ + 12 aqu + 200 g Wasser) in der Siedehitze gefällt und die letzten Reste Nickel mit verdünnter Natronlauge der Lösung entzogen. Der noch heiß auf die Nutsche gebrachte Niederschlag wurde scharf abgesaugt, mit heißem Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen und bei 100—120° C 5 Stunden getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt wurde dann je nach Bedarf in kleineren Portionen im elektrischen Röhrenofen bei einer Temperatur von 300° C im Wasserstoffstrom zersetzt und reduziert. Nacl dem Erkalten im Wasserstoff- und Kohlendioxydstrom wurde es sofort in eine bestimmte Menge des zu hydrierenden Oels eingerührt und so vor dem Luftsauerstoff geschützt.

b) Rein-Nickelkatalysator.

Bei Verwendung eines Reinnickelkatalysators ohne Träger wurde in folgender Weise vorgegangen: je 2 g Nickelformiat wurden mit je 5 g des zu hydrierenden Oels in 20 Reagenzgläsern im elektrischen Ofen unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd auf 240° C erhitzt. Bei 170° setzte eine heftige Gasentwicklung ein, die bis zum Ueberschäumen führen konnte. Durch den gleichzeitigen Ansatz von jeweils 20 Einzelproben war immer ein genügender Vorrat gegeben und man konnte je nach der Menge des zu hydrierenden Oels oder der gewünschten Katalysatorkonzentration eine oder mehrere dieser Proben verwenden.

Obwohl der Reinnickelkatalysator nicht so hoch aktiv war wie ein Nickel-Kieselgurkatalysator, so war doch immer mit einer bestimmten Wirksamkeit zu rechnen, umso mehr als mit jeweils einer Probe seine Aktivität durch eine einfache Härtung im Normannbecher schnell geprüft werden konnte, während bei dem erstgenannten Katalysator wegen der jeweils geringen Mengen auf eine vorherige Aktivitätsprüfung verzichtet werden mußte.

Wenn auch der Reinnickelkatalysator bezogen auf die jeweils verwendete Nickelmenge hinsichtlich seiner Aktivität gegenüber dem Träger katalysator zurücksteht, so gewährleistet er dafür ein noch reineres Glyzerinwasser als ein Nickel-Kieselgurkatalysator, bei dem, wenn auch nur spurenweise, eine Löslichkeit zu beobachten ist.

3. Vorreinigung der Oele.

Sowohl der Prozeß der Fettspaltung als auch der der Hydrierung setzt eine Vorreinigung der verwendeten Ausgangsprodukte voraus. Eiweiß und Schleimstoffe machen sich durch die beim Spaltprozeß auftretende Zersetzung in unangenehmer Weise auf die Beschaffenheit des Endproduktes hinsichtlich Farbe und Geruch bemerkbar und bedingen außerdem noch eine wesentliche Verlangsamung des Spaltprozesses. Bei der Hydrierung schädigen diese Stoffe in noch viel stärkerem Maße, da sie einmal bei der hohen Temperatur ausflocken und sich auf dem Katalysator niederschlagen, zum anderen durch ihren Gehalt an Schwefel und Phosphor eine Vergiftung herbeiführen.

Die verwendeten Oele (es wurden Versuche angestellt mit Erdnuß, Mais-, Soya-, Sonnenblumen-, Leinöl und Waltran) wurden zunächst einer gründlichen Raffination unterworfen, die hier am Beispiel des Maisöls kurz beschrieben sei:

4 kg Maisöl (roh) wurden mit 1% konzentrierter Schwefelsäure bei 15—20° C 4 Stunden gerührt, absitzenlassen und entschäumt. Hierauf wurde das Oel durch mehrmaliges Behandeln mit Wasser unter Einleitung von Wasserdampf neutral gewaschen. (Diese Behandlung ist unbedingt erforderlich, da geringe Mengen noch vorhandener Mineralsäuren den Katalysator lösen und einen hohen Aschegehalt des Glycerinwassers bedingen.) Nach dem Trocknen eines Teils wurde die Säurezahl mit 3,3 bestimmt. Die gesamte Oelmenge wurde hierauf nochmals einer alkalischen Raffination unterworfen: es wurden 20 g NaOH (gelöst in 20 g Wasser) unter Rührung der Masse bei 70—80° C allmählich zugesetzt, das Rühren zwei Stunden fortgesetzt und hierauf über Nacht absitzen lassen. Am folgenden Tag wurde das überstehende Oel vorsichtig abgehebert und mit Wasser unter Einleitung von Wasserdampf neutral gewaschen. Nach der Klärung des Oels, die ein längeres Stehenlassen erforderte, wurde das Oel getrocknet und mit 100 g Bleicherde eine Stunde bei 90—100° C gerührt und hierauf filtriert. Es resultierte ein hellgelbes, blankes Oel von der Jodzahl 111, der Rhodanzahl 74,1 und der Säurezahl 2,9, das für die folgenden Versuche ohne wei-

tere Vorbehandlung zur Verwendung kam. Die anderen Oele wurden in der gleichen Weise behandelt, wenn nicht von einer alkalischen Raffination abgesehen wurde.

4. Beschreibung der Versuche.

Die ersten, rein qualitativen Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

In die abgewogene Menge Oel wurde der Katalysator eingerührt (bei der Verwendung eines Formiatkatalysators eine oder mehrere der Einzelproben, bei Nickelkieselgur die entsprechende Menge Gemisch von Oel und Katalysator) und mit der gleichen Menge Wasser, also im Verhältnis Fett zu Wasser wie 1:1, in den Autoklaven gegeben und dieser dicht verschlossen. Hierauf wurde die Luft, da der Autoplav ja nie vollständig gefüllt war, durch Wasserstoff verdrängt. Als Wasserstoff kam nur reiner Elektrolytwasserstoff aus einer Bombe ohne weitere Vorreinigung oder Trocknung zur Verwendung. Nach dem Verdängen der Luft wurde der Autoklav unter einen Druck von etwa 15 Atmosphären Wasserstoff gesetzt, sodaß von diesem Zeitpunkt an das Reaktionsgemisch dauernd unter Wasserstoffdruck stand. Nun wurde das Rührwerk angestellt und die Heizung eingeschaltet. Es dauerte ungefähr 60 Minuten bis die Temperatur von 180° erreicht war. Von dieser Zeit an wurde die Heizung durch Zwischenschalten eines Widerstandes so eingestellt, daß die gewünschte Temperatur konstant blieb. Durch das Erhitzen auf diese Temperatur stieg der Druck naturgemäß um die den Temperaturen entsprechenden Wasserstoff- und Wasserdampfdrucke, die aus folgender Tabelle ersichtlich sind:

Tabelle Nr. 45

Dampfdrucke des Wassers.

Temp.	Atm.	Temp.	Atm.	Temp.	Atm.
101°	1,0	145°	4,1	190°	12,4
105°	1,15	150°	4,7	195°	13,8
110°	1,37	155°	5,37	200°	15,4
115°	1,62	160°	5,95	205°	17,1
120°	1,9	165°	6,73	210°	18,8
125°	2,22	170°	7,63	215°	20,8
130°	2,68	175°	8,61	220°	22,8
135°	3,1	180°	9,93	225°	25,2
140°	3,57	185°	11,1	230°	27,7

Aus der Differenz zwischen dem auf dem Manometer abgelesenen Druck (Summe aus anfangsaufgedrücktem Wasserstoff auf die Reaktionstemperatur umgerechnet und dem Wasserdampfdruck) und dem berechneten Druck ließ sich ersehen, ob eine Hydrierung stattfand oder nicht und bei welcher Temperatur die Wasserstoffanlagerung einsetzte. Berechnete sich nur ein geringer Wasserstoffinhalt, so wurde neuer Wasserstoff aufgedrückt, sodaß ein Aussetzen der Hydrierung vermieden wurde.

War eine Härtung nach dem Vortehenden zu beobachten, so lief der Versuch im allgemeinen 7 Stunden. In dieser Zeit war, wie aus den nachstehenden Versuchsergebnissen ersichtlich ist, die Reaktion beendet. Bei späterfolgenden Versuchen über den Reaktionsverlauf wurden in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen. Nach beendetem Versuch wurde Rührung und Heizung abgestellt und die Masse erkalten lassen. Nach dem Erkalten hatten sich die Fettsäuren und das Glycerinwasser stets klar abgesetzt und konnten leicht getrennt werden. Der Katalysator befand sich zum großen Teil auf dem Boden des Autoklaven, zum geringeren Teil in der unteren und Randschicht der Fettsäuren. Diese wurden nun nach Möglichkeit in Wasserstoffatmosphäre geschmolzen und durch ein Seitzsches Laboratoriumsbilder von dem Katalysator abfiltriert. Unter diesen Bedingungen erhielt man stets ein rein weißes Produkt.

War das Endprodukt noch warm und flüssig aus dem Autoklaven genommen, und an die Luft gebracht worden, so kam es vor, daß sich Spuren von Nickel in den Fettsäuren lösten und diese färbten. In diesen Fällen wurden diese dann mit verdünnter Salzsäure behandelt und dadurch die Metallspuren entfernt, sodaß wieder ein rein weißes Produkt resultierte. Folgende Tabelle gibt die Ergebnisse einiger Versuche wieder.

Tabelle Nr. 46

Nr.	Angew. Oel und Menge	Vorreinig.	Wass. Menge	Ni. in %	Temp.	Vers. Dauer	J. Z. d. Ausg. Pr.	J. Z. des Endpr.	Spaltgrad
1	Maisöl 400 g	H_2SO_4 NaOH	400	1	200°	2 St.	111,0	17	87%
2	Sonnenbl. 200 g	H_2SO_4 NaOH	200	0,2	200°	7 „	122	28,2	85%
3	Soyaöl 200 g	H_2SO_4 NaOH	200	0,5	185°	5 „	135	65	67%
6	Soyaöl 200 g	H_2SO_4	200	1,0	200°	5 „	135	26	84%
11	Olivenöl 200 g	rein	200	0,5	220°	5 „		31	88%
14	Soyaöl 200 g	H_2SO_4 NaOH	200	0,5	220°	5 „	135	30	87%
15	Soyaöl 200 g	H_2SO_4 NaOH	200	0,5	220°	7 „	135	34	88%
16	Leinöl 100 g	„	100	1,0	200°	6 „	178	64	83%
20	Erdnuß 100 g	H_2SO_4	50	1,0	190°	3 „	88	Schmelzpunkt 50°	75%
26	Maisöl 200 g	„ NaOH	200	0,2	200°	3 „	111	38	79%
29	Soyaöl 300 g	H_2SO_4 NaOH	300	0,5	220°	6 „	135	46	94%

In dem letzten Versuch Nr. 29 war das Wasser gewechselt worden, aus diesem Grund ist der erreichte Spaltungsgrad höher als bei den vorhergehenden Versuchen.

Aus diesen rein qualitativen Versuchen geht klar hervor, daß die Vereinigung des Spalt- und Hydrierprozesses sich in brauchbarer Weise durchführen läßt. Es mußte noch festgestellt werden, in welchem Maße die bei der Spaltung der Fette entstehende etwa 10%ige Glyzerinlösung vergiftend auf den verwendeten Katalysator einwirkte, weiterhin, ob bei der Hydrierung der Fette in Gegenwart der gleichen Menge Wasser der Katalysator seine Wirksamkeit beibehielt und endlich, ob ein starker Verschleiß des Katalysators durch Bildung von Nickelseifen zu befürchten war. Die nachstehenden Versuche stellen diese Frage klar.

a) Spezielle Versuche.

α) Versuche zur mehrmaligen Benutzung des Katalysators.

100 g Maisöl wurden mit 100 g Wasser und 10 g eines 10%igen Nickel-Kieselgur-Katalysators im Rührautoklaven in Wasserstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 194—200° C und einem Gesamtdruck von 25—30 Atmosphären während 2 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Masse unter Wasserstoff — letztgenannter Vorgang nahm etwa 2—3 Stunden in Anspruch — hatte sich das Fett glatt vom Wasser geschieden, sodaß eine Trennung beider leicht möglich war. Der Katalysator befand sich zum größten Teil im Glyzerinwasser, zum geringeren Teil im unteren Teil der Fettschicht. Fettsäure und Wasser wurden einzeln unter Druck in der Wärme filtriert und der so zurückgewonnene Katalysator zu einem zweiten, und weiterhin zu einem dritten und vierten Versuch benutzt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle Nr. 47

Nr.	Temp. °C	Druck Atm.	Vers. dauer St.	Endprodukt		
				J. Z.	S. Z.	Spalt. Grad
1	194—200	25—30	2	5	137	72%
2	195—205	26—33	$1^1/_2$	24,5	158	83%
3	193—200	31—34	2	56	164	86%
4	194—205	27—32	$2^1/_2$	66	162	85%

Der Versuch zeigte, daß selbst bei viermaliger Benutzung der Katalysator seine Wirksamkeit noch nicht eingebüßt, wenn

er auch in seiner Aktivität nachgelassen hatte. Dies kann einmal auf die bei den laboratoriumsmäßigen Arbeitsweisen stets unvermeidlichen Verluste, zum anderen vielleicht auch auf nicht genügende Reinheit des Ausgangsmaterials zurückgeführt werden, denn die in der Technik heute gebrauchten Verfahren sind den behelfsmäßigen Laboratoriumsmethoden bei weitem überlegen. Eine Aktivitätsverminderung durch den Einfluß des Glyzerinwassers ist möglich, kann aber nicht beträchtlich sein. Die erhaltenen Fettsäuregemische waren rein weiß und das Glyzerinwasser nach dem Filtrieren farblos klar.

β) Einfluß des Glyzerins auf den Härtungsvorgang.

Noch besser lassen dies die folgenden Versuche erkennen. Als Vorversuche sind folgende anzusehen: 30 g Rohkatalysator (10% Nickel-Kieselgur) wurden im elektrischen Röhrenofen im Wasserstoffstrom frisch reduziert bei einer Temperatur von 300° C während 14 Stunden, hierauf im Wasserstoff- und Kohlensäurestrom erkalten lassen. Inzwischen wurden 400 g gut raffinierten Soyaöls mit 400 g Wasser in 7 Stunden bei 225° im Rührautoklaven gespalten. Die Kennzahlen der so gewonnenen Fettsäuren waren:

J. Z. = 135, S. Z. = 173.

Für den nun folgenden Versuch wurden angesetzt:

200 g dieser Fettsäuren

200 g frisches Wasser

6 g des frisch reduzierten Katalysators.

Beginn des Versuchs:

13^h	mit 20	Amt. H_2	bei	25°
14^h	„ 22	„	„	110°
$15{,}15^h$	„ 46	„	„	225°
$15{,}30^h$	„ 44	„	„	225°
$16{,}30^h$	„ 22	„	„	225°
17^h	Ende des Versuchs			

Die Kennzahlen des Endproduktes waren:

J. Z. = 47,35, S. Z. = 182.

Während der 3 Stunden Versuchsdauer war die Jodzahl also um rd. 88 Einheiten gesunken, während sich die Säurezahl

durch Nachspaltung noch um 9 Einheiten erhöht hatte. Weder das Wasser noch das sich neubildende Glycerin hatten die Hydrierung und die Aktivität des Katalysators ungünstig beeinflußt.

Zur weiteren Kontrolle und Stütze wurde nun folgender Versuch angesetzt:

200 g Fettsäuren des Vorversuches
200 g frisches Wasser
20 g Glycerin
6 g Katalysator

Beginn des Versuchs:

7^{40}	mit 13	Atm.	H_2 bei	25°
9^{30}	22	„	„	190°
10^{00}	28	„	„	215°
Ende 11^{00}			„	218°

Die Analyse des Endproduktes ergab eine Säurezahl von 174,0 und eine Jodzahl von 72,4. Durch die Gegenwart des Glycerinwassers war danach der Katalysator nur geringfügig in seiner Aktivität beeinflußt worden.

γ) Versuche mit nicht raffiniertem Ausgangsmaterial.

In diesem Zusammenhang seien hier noch einige Versuche gebracht, die zwar angestellt wurden, um zu sehen ob sich Veränderungen ergeben durch eine Vorspaltung, die aber auch klar zeigen, daß Glycerin und Fettsäuren keinen merklich nachteiligen Einfluß auf die Aktivität des Katalysators haben. Außerdem zeigen sie, daß ein Katalysator aus Nickelformiat nicht unbedingt ein absolut reines Ausgangsmaterial verlangt. Den Anlaß zu diesen Versuchen gab ein einfacher Härtungsversuch im Normannbecher mit einem r o h e n Maisöl und einem Nickelkatalysator aus Formiat ohne Träger. Hier hatte sich gezeigt, daß sich das rohe Maisöl auch ohne vorherige Raffination härten ließ. Nun lag der Gedanke nahe, dies auch mit einer Hydrierspaltung zu versuchen und dies außerdem noch mit einer Vorspaltung zu verbinden. Zu diesem Zweck wurden 300 g rohes Maisöl mit 300 g Wasser in den Autoklaven gegeben, die Luft durch Wasserstoff verdrängt und dann bei höchster Rührgeschwindigkeit zwei Stunden bei 220° gespalten und hierauf erkalten lassen. Nach dem Erkalten wurden 1,8 g Nickel (aus Formiat) zugesetzt und

wieder bei höchster Rührgeschwindigkeit mit 10 Atm. Wasserstoffanfangsdruck erhitzt. Von 110° an war eine dauernde Wasserstoffabnahme zu beobachten, die bei einer Temperatur von 180—190° C beendet war. Der Versuch lief dann noch 2 Stunden.

Wie die Kennzahlen: J. Z. = 45,7 und S. Z. = 190 erkennen lassen, war nicht nur ein hoher Grad der Spaltung erreicht worden, sondern auch eine vollbefriedigende Härtung. Also auch hier hatten die Fettsäuren weder Nickelseifen gebildet, noch das Glycerin den Katalysator vergiftet.

Ein angesetzter Parallelversuch mißglückte jedoch, wenigstens in Bezug auf Härtung. Die Ursache ist aber in einem anderen Umstand begründet. Das rohe Maisöl hatte lange Zeit gestanden, so daß sich die Schleim- und Eiweißstoffe gut abgesetzt hatten. Durch das Abfüllen für die zwei oben genannten Versuche waren sie naturgemäß aufgewirbelt worden und wieder in das Oel gelangt, so daß eine Vergiftung des Katalysators durch diese schädlichen Stoffe leicht erklärt ist. Um aber sicher zu gehen, wurde das rohe Maisöl nun filtriert und nochmals zur Hydrierspaltung angesetzt. Für den ersten Vergleichsversuch wurden wieder 300 g Oel und 300 g Wasser, aber nur 1,2 g Nickel (aus Formiat), letzteres ebenfalls erst nach zweistündiger Vorspaltung des Oeles, in Ansatz gebracht. Die Ergebnisse: J. Z. = 77,9 und S. Z. = 177,2 rechtfertigen die gemachte Annahme.

In dem ersten Versuch mit rohem Maisöl fällt die hohe Säurezahl von 190 auf. War diese nun durch die Vorspaltung begründet oder nur durch eine besonders günstige Versuchsbedingung gegeben? Nach den folgenden zwei Kontrollversuchen muß letzteres angenommen werden.

200 g rohes, filtriertes Maisöl wurden mit 200 g Wasser bei 230° C vorgespalten, nach dem Abkühlen mit 1,2 g Nickel (aus Formiat), also demselben Verhältnis wie im ersten Fall versetzt und mit 16 Atmosphären Wasserstoff zur weiteren Hydrierspaltung angesetzt. Nach 4 Stunden resultierte ein Produkt von der Jodzahl = 20,5 und der Säurezahl = 165,7.

Der Vergleichsversuch hatte den Ansatz: 400 g rohes filtriertes Maisöl + 400 g Wasser + 1,2 g Nickel. Die Abänderung bestand also in geringerem Prozentsatz an Katalysator und einer sofortigen Hydrierspaltung ohne Vorspaltung.

Das Ergebnis war ein Produkt von der Jodzahl = 57,7 und der Säurezahl = 167,2. Ein Vorteil in der Vorspaltung besteht also nicht. Die höhere Jodzahl ist durch den oben erwähnten geringeren Prozentsatz an Katalysator gegeben.

δ) Einfluß der Rührgeschwindigkeit.

Der Vollständigkeit halber wurde auch bei der Hydrierspaltung der Einfluß der Rührgeschwindigkeit studiert. Schon durch die Arbeit von Svanoe ist die Abhängigkeit der einfachen Hydrierung von der Rührgeschwindigkeit bewiesen. In noch höherem Maße mußte diese bei der Hydrierspaltung von Einfluß sein, weil ja nicht nur Wasserstoff und Oel innig mit dem Katalysator gemischt werden mußte, sondern auch der in einer vorgegebenen Zeit erreichte Spaltungsgrad in höchstem Maße abhängig von diesem Umstand ist, umso mehr, als kein Spaltmittel in Anwendung kam.

In den beiden folgenden Versuchen macht sich der Unterschied weniger in der Jodzahlabnahme bemerkbar, als in der Spalthöhe. Zudem wurde auch im ersten Falle schon mit einer Geschwindigkeit gerührt, die einen ziemlich guten Effekt erzielte. Die Ansätze waren:

Im ersten Falle mit mittlerer (180 Touren) Geschwindigkeit:

I. 300 g Sonnenblumenöl + 300 g Wasser + 0,6 g Nickel. Dauer des Versuches: 7 Stunden, Temperatur 205°.

Im zweiten Falle mit höchster (300 Touren) Geschwindigkeit:

II. 300 g Sonnenblumenöl + 300 g Wasser + 0,6 g Nickel. Dauer des Versuchs 7 Stunden, Temperatur 205°.

Kennzahlen für I: J. Z. = 74,1, S. Z. = 142,4.

Kennzahlen für II: J. Z. = 52,8, S. Z. = 160.

ε) Nickelgehalt der Endprodukte.

Weitere Klärung bedurfte nun noch die Frage, ob während der Versuchsdauer von 7 Stunden bei der hohen Temperatur von etwa 200° C die Fettsäuren und der Wasserdampf bedeutenden Einfluß auf den Nickelgehalt des Endproduktes haben.

Der Nickelnachweis in den bei der Hydrierspaltung erhaltenen Fettsäuren wurde an einem Produkt durchgeführt, das mit 0,15% Nickel als Katalysator während 6 Stunden bei einer Temperatur von 200—210° und einem Druck von 30 Atmosphären bis zu 95,5% gespalten war. In 6,65 g dieses Produktes waren weniger als 0,01 mg Nickel enthalten, das sind weniger als 0,01% auf die angewandte Fettsäuremenge bezogen. Dieser Gehalt entsprach völlig dem Nickelgehalt, der bei der laboratoriumsmäßigen

Härtung von Neutralfett unter sorgfältigem Wasserausschluß gefunden wurde und auch in der Literatur verzeichnet ist.[64])

ζ) Hydrierspaltung bei geringem Wasserstoffüberdruck.

Bei den vorstehende Versuchen wurde im allgemeinen mit einem relativ hohen Wasserstoffdruck gearbeitet. In der Technik wird man ein derartiges Arbeiten nach Möglichkeit vermeiden, da mit einer Erhöhung der Drucksicherheit der Apparatur stets ein unverhältnismäßig hoher Materialaufwand und damit Verteuerung der Apparatur verbunden ist. Es wurden aus diesem Grunde Versuche ausgeführt, die nur mit geringem Wasserstoffüberdruck arbeiteten. In diesen Fällen mußte natürlich von Zeit zu Zeit, entsprechend dem Verbrauch, neuer Wasserstoff aufgedrückt werden. Daß bei dieser Arbeitsweise dieselben Ergebnisse erzielt werden, zeigt nachstehender Versuch:

Ansatz: 400 g Sonnenblumenöl
400 g Wasser
20 g Katalysatorgemisch = 0,3 g Nickel.

Anfang:	10^{45}	——	45°	——	10 Atm.	(300 Touren)	
	12^{30}	——	135°	——	3 „	Wasserst. auf	10 Atm.
	13^{00}	——	175°	——	10 „	„ „	20 „
	13^{20}	——	205°	——	22 „	„ „	25 „
	13^{30}	——	212°	——	27 „	„ „	25 „
	15^{00}	——	216°	——	25 „	„ „	27 „
	17^{00}	——	217°	——	27 „	„ „	27 „
Ende:	19^{30}	——	214°	——	25	(Versuchsdauer: 6 Stunden)	

Endprodukt: rein, weiß, Jodzahl: 59
Säurezahl: 181
Verseifungszahl: 196
Spaltungsgrad: 92%
Glührückstand: 0,2%
Nickelgehalt: 0,01%

---

[64]) siehe z. B. Kaufmann u. Keller, Chem. Umschau **37**, 49—60, 1930.

c) Reaktionsverlauf der Hydrierspaltung.

Nachdem mit diesen Versuchen die Grundlagen des Verfahrens sichergestellt waren, wurde mit dem Studium des Verlaufes der beiden Reaktionen im kombinierten System begonnen. Ueber den Verlauf der Wasserspaltung geben die Versuche im vorigen Kapitel genügend Aufschluß. Für die Hydrierspaltung war ein ähnlicher Spaltungsverlauf vorauszusehen, dagegen konnten für den Verlauf der damit kombinierten Hydrierung keine bestimmten Angaben gemacht werden. Es folgten nun Versuche, die in der Art der Ausführung den früher beschriebenen gleichen. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und analysiert. Die beiden folgenden Tabellen und Kurventafel geben den Verlauf der Hydrierspaltung an Soyaöl und Sonnenblumenöl wieder.

Tabelle Nr. 48

500 g Soyaöl + 500 g Wasser, + 1,5 g Nickel; Temperatur 223°.

Pr. Nr.	Zeit in Min.	J. Z.	S. Z.	Pr. Nr.	Zeit in Min.	J. Z.	S. Z.
1	60	101,7	4,5	8	345	70,1	174
2	90	92,8	6,8	9	390	69,9	180,3
3	120	85,1	11,75	10	420	69,4	182
4	180	77,9	49,5	11	450	68,3	182
5	210	76,2	100	12	480	67,8	182,6
6	270	71,8	151	13	510	66,9	182
7	315	70,1	168				

Tabelle Nr. 49

500 g Sonnenblumenöl + 500 g Wasser + 1,8 g Nickel
Temperatur 210°.

Pr. Nr.	Zeit in Min.	J. Z.	S. Z.	Pr. Nr.	Zeit in Min.	J. Z.	S. Z.
1	60	90,34	2	6	210	76,1	74
2	90	83,2	8,1	7	240	72,6	108
3	120	79,1	15,6	8	270	73,2	132
4	165	77,7	34	9	300	71	166
5	180	75,80	42	Endpr.	390	66,8	177,2

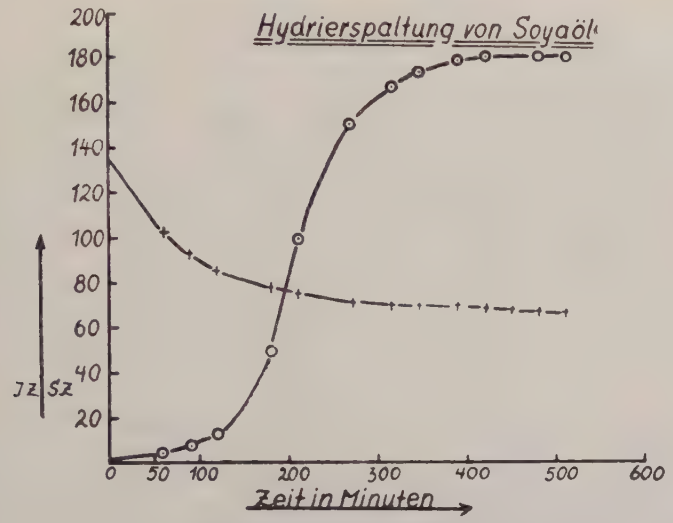
Die beiden vorstehenden Versuche zeigen, daß sich die verschiedenen Vorgänge der Spaltung und Hydrierung tatsächlich überlagern. Die Geschwindigkeit der Hydrierung, die in den vorstehenden Fällen größer ist als die Spaltgeschwindigkeit, kann hierbei durch die Menge des zugesetzten Katalysators oder des zugeführten Wasserstoffs beliebig variiert werden. Es war also zu

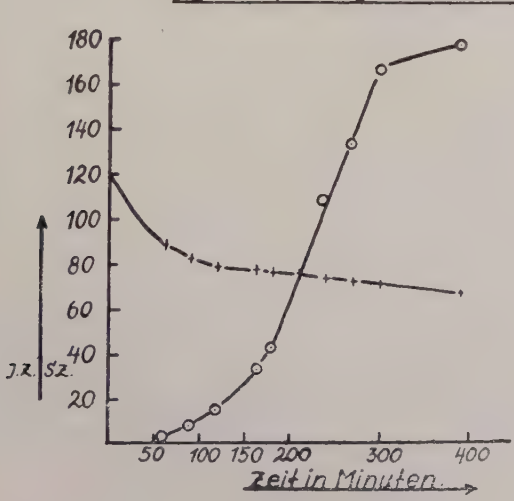
erwarten, daß man bei geeigneter Katalysatorwahl bzw. Menge, auch eine

partielle Hydrierung

mit der Spaltung verbinden konnte, d. h. lediglich eine Absättigung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren herbeiführen, ohne den Anteil der ursprünglich in dem Oel vorhandenen gesättigten Fettsäuren wesentlich zu erhöhen.

Kurventafel Nr. 25





Da die Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der partiellen Hydrierung hauptsächlich an Maisöl angestellt wurden, während früher hauptsächlich Sonnenblumenöl und Soyaöl zur Anwendung gelangte, soll zunächst der Verlauf einer reinen Wasserspaltung beim Maisöl wiedergegeben werden.

Tabelle Nr. 50

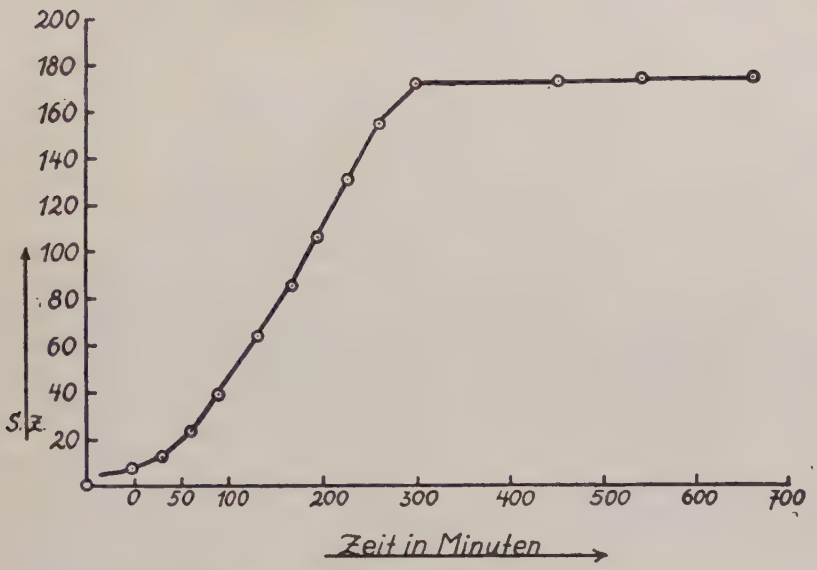
400 g Maisöl + 400 g Wasser.

Säurezahl = 2,9, Verseifungszahl = 193.

Lfd. Nr.	Zeit in Min	Temp. °C	Druck Atm.	V. Z.	S. Z.	Spalt-Grad
1	0	200	16	193	7,8	4 %
2	30	196	15	193,5	11,9	6,1 %
3	60	200	16	194	24,1	12,4 %
4	90	196	15	195	39,15	20,3 %
5	130	195	15	196	64,6	33,0 %
6	165	200	16	197	85,8	43,5 %
7	195	200	16	198	107	54,0 %
8	225	197	15	199	132	66,3 %
9	210	200	16	200	156	78,0 %
10	300	200	16	201	173	86,1 %
11	450	183	11	201	174	86,6 %
12	540	195	14	201	176	87,5 %
13	660	198	15	201	177	88,0 %

Diese Tabelle zeigt für die Spaltung von Maisöl den gleichen Reaktionsverlauf wie für die Spaltung von Soyaöl. Noch anschaulicher tritt diese Aehnlichkeit durch die dazugehörige Kurventafel Nr. 26 zu Tage.

Kurventafel Nr. 26
Spaltung von Maisöl.



In allen Fällen findet man die für autokatalytische Reaktionen charakteristischen Merkmale: anfänglich geringe Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Bildung einer homogenen Emulsion, hierauf einen nahezu linearen steilen Anstieg und dann asymptotische Annäherung an den Gleichgewichtszustand.

Die partielle Hydrierung der Fette hat als Endzweck nicht die Erzielung möglichst harter Endprodukte, d. h. also die völlige Absättigung aller vorhandenen Doppelbindungen mit Wasserstoff, es handelt sich hierbei vielmehr um eine „Anhärtung", bei der vornehmlich die schädlichen Einflüsse der Linolensäure und Linolsäure behoben werden sollen. Es sollen Produkte erzielt werden, deren Luftbeständigkeit weitgehend erhöht und deren Polymerisationsfähigkeit erschwert ist. Es handelt sich bei diesem Veredlungsprozeß um die Ueberführung trocknender oder schwachtrocknender Oele vom Typ des Leinöls oder des Cottonöls in nicht trocknende Oele vom Typus des Olivenöls.

Um bei linolsäurehaltigen Fetten zu erkennen, wann dieser Zustand eingetreten war, mußte als weitere Kennzahl die Rhodanzahl hinzugenommen werden. Die aus der Jodzahl und Rhodanzahl sich ergebende prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Proben ist ebenfalls in den zu den Versuchen gehörenden Tabellen und Kurventafeln ersichtlich.

Tabelle Nr. 51

Hydrierspaltung von Maisöl.

200 g Maisöl + 200 g Wasser + 10 g Katalysator
= 0,2 Nickel (2%ig).

Temperatur 196—200° C, Druck: 30 Atm. Anheizdauer 50 Minuten.

Lfd. Nr.	Zeit in Min.	Temp. °C	Kennzahlen				Spalt Grad	Proz. Zusammstzg.		
			Z J.	Rh. Z.	V. Z.	S. Z.		G	O	L
Maisöl		—	111	74,1	193	2,9	1,5 %	14	43	43
1	0	210	95	72,5	193,5	9,3	4,8 %	16	58	26
2	30	202	79,7	69,9	194,5	32,3	16,6 %	20	69	11
3	70	200	69,7	67,4	197	87,0	44,1 %	22,4	74	2,6
4	105	197	65,0	65,2	199	132,5	66,6 %	27	73	—
5	140	196	61,6	61,6	200	148,0	74 %	31	69	—
6	165	200	58,0	27,9	200	158,5	79,3 %	35	65	—

G = gesättigte Anteile.
O = Oelsäure bzw. deren Glyceride.
L = Linolsäure bzw. Glyceride.

Tabelle Nr. 52

Hydrierspaltung von Maisöl.

200 g Maisöl + 200 g Wasser + 3 g Katalysator
= 0,3 g Nickel (10%ig).

Temperatur: 203—210° C, Druck: 30 Atmosphären.
Anheizdauer: 50 Minuten.

Lfd. Nr.	Zeit in Min.	Temp. °C	J. Z.	Kennzahlen				Proz. Zusammstzg.		
				Rh. Z.	V. Z.	S. Z.	Spalt Grad	G	O	L
Maisöl		–	111	74 1	193	2,9	1,5 %	14	43	43
1	0	205	–	—	—	-	—	—	—	—
2	30	204	107,5	73,7	193	4,7	2,4 %	15	46	39
3	60	205	104,9	73,4	195	39	20,0 %	16	48	36
4	90	205	98,5	73,0	196	70	36,0 %	17	54	29
5	150	206	83,8	72,5	200	144	72,5 %	19	68	13
6	210	205	77,2	71,3	201	174	86,5 %	21	73	6
7	270	210	72,0	69,9	202	186	92,0 %	22	76	2
8	330	203	68,2	67,1	202	191	94,5 %	25	74	1

Die in den beiden letzten Tabellen Nr. 51 und 52 niedergelegten Versuchsreihen, die in den dazugehörigen Kurventafeln Nr. 27 und Nr. 28 graphisch dargestellt sind, wurden an Maisöl unter nahezu den gleichen Versuchsbedingungen erhalten. Sie unterschieden sich lediglich in der Menge und Beschaffenheit des zugesetzten Katalysators. Im ersten Falle (Tabelle Nr. 51) kamen 10 g eines 2%igen Katalisators für 200 g Fett zur Verwendung. Es berechnet sich hiernach ein Nickelgehalt von 0,1% auf die angewandte Fettmenge bezogen. Im zweiten Falle (Tabelle Nr. 52) kamen 10 g eines 3%igen Katalysatorgemisches zur Verwendung, das durch Aufschwemmen von 10 g eines 10%igen Nickelkieselgurkatalysators in 25 g Maisöl erhalten worden war; zu 200 g Fett berechnen sich im letzteren Falle 0,3 g oder 0,15% Nickel. Obwohl im zweiten Falle die 1½fache Menge Nickel gegenüber dem ersten zugegen war, war die wirksame Katalysatoroberfläche im ersten Falle größer und infolgedessen auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung, wie dies beim Vergleich der Kurventafel Nr. 27 und Nr. 28 deutlich erkannt werden kann.

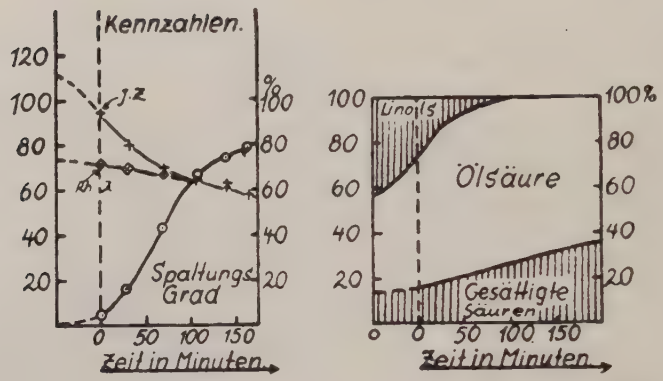
Die Kurventafel Nr. 27 und Nr. 28 bringen das Verhältnis von Rhodanzahl, Jodzahl und Säurezahl in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, während anfänglich bei beiden Versuchen die Jodzahl stark abfällt, bleibt die Rhodanzahl zwar nicht ganz konstant, fällt aber nur sehr allmählich und stetig, bis schließlich beide Kennzahlen von dem Punkt an identisch werden, bei welchem die Linolsäure aus dem Reaktionsgemisch verschwunden ist.

In den letzten Spalten der Tabellen Nr. 51 und Nr. 52 ist einmal der Spaltungsgrad, wie er sich aus der jeweiligen Säurezahl und Verseifungszahl der einzelnen Produkte berechnet, verzeichnet und weiterhin die prozentuale Zusammensetzung der erhaltenen Produkte, wie sie sich aus Jodzahl und Rhodanzahl unter Anbringung einer durch den Spaltungsgrad bedingten Korrektur errechnet. Die zugehörigen Kurventafeln Nr. 27 und Nr. 28 zeigen in den schraffierten Teilen, die in Abständen proportional der Versuchsdauer aufgetragen sind, die jeweilige prozentuale Zusammensetzung. Unter gesättigten Säuren, Oelsäure und Linolsäure wird hierbei das Gemisch der freien Säuren und Ester verstanden.

Aus den vorstehenden Versuchen geht klar hervor, daß bei der Hydrierspaltung die gleichen Produkte erhalten werden können, wie sie bisher durch die aufeinanderfolgende Hydrierung und Spaltung erzielt worden sind. Die Hydrierspaltung stellt danach eine wesentliche Vereinfachung der bisherigen Verfahren zur Gewinnung von hochwertigen Fettsäuren dar. Diese Verein-

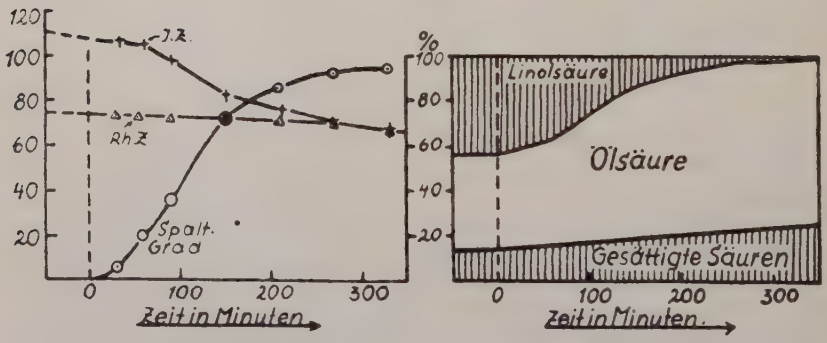
Kurventafel Nr. 27

Hydrierspaltung von Maisöl.



Kurventafel Nr. 28

Hydrierspaltung von Maisöl.



fachung besteht nicht nur in einer wesentlichen Abkürzung des Fabrikationsganges und der damit verbundenen Aufbereitungsoperationen, sondern äußert sich auch in einer Ersparnis an Kraft und Wärmeenergie. Die bei der Hydrierung frei werdende Wärme kommt restlos dem Gesamtprozeß zugute, während sie im getrennten Verfahren einmal bei der Fetthärtung durch Kühlung unausgenutzt verloren geht, zum anderen bei der Spaltung zur Beschleunigung der Reaktion wieder aufgebracht werden muß.

D. Zusammenfassung der Arbeit.

I. Hydrierwärme der Fette.

1. Die bei der Hydrierung der Fette auftretende Wärmetönung beträgt im Mittel + 25 k cal.
2. Eine Jodzahlabnahme von einer Einheit bedingt eine Temperaturerhöhung der Oele um 1,6—1,7°.

II. Hydrolytische Spaltung der Fette.

1. Die Spaltungsgeschwindigkeit wird durch Erhöhung der Temperatur stark beschleunigt.
2. Ein Zusatz von 0,2% Zinkoxyd, bezogen auf den Fettansatz, führt zu einer weiteren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.
3. Der maximale Spaltungsgrad ist unabhängig von der Temperatur; er wird ausschließlich bedingt durch das Mengenverhältnis von Fett zu Wasser.
4. Der Prozeß der hydrolytischen Spaltung der Fette verläuft ohne meßbare Wärmetönung.

III. Hydrierspaltung der Fette.

1. Die hydrolytische Spaltung der Fette läßt sich mit der katalytischen Hydrierung in einem Arbeitsgang vereinigen.
2. Die Untersuchungen über den Einfluß von Katalysatormaterial, Reinheitsgrad der Ausgangsmaterialien, Wasserstoffdruck und Rührgeschwindigkeit führen zu dem Ergebnis:
   a) der aktivste Katalysator ist ein Nickel-Kieselgur-Katalysator.
   b) Eine sorgfältige Vorreinigung der Ausgangsprodukte beeinflußt sowohl den Verlauf der Härtung wie auch der Spaltung im günstigen Sinne.
   c) Durch Veränderung des Wasserstoffdruckes kann die Hydriergeschwindigkeit in weiten Grenzen beliebig geändert werden.
   d) Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit führt bei gleichem Endeffekt zu einer Abkürzung der Reaktionsdauer.

e) Das gebildete Glycerinwasser wirkt nicht vergiftend auf den Katalysator.

f) Durch die Gegenwart hocherhitzten Wassers werden bei dem Prozeß der Hydrierspaltung keine Nickelseifen gebildet, sodaß das Endprodukt von rein weißer Farbe und praktisch frei von Nickel ist.

3. Je nach Wahl der Versuchsbedingungen (Wasserstoffdruck, Katalysatormenge) können völlig oder partiell hydrierte Fettsäuren dargestellt werden.

4. Die Hydrierspaltung ist mit einer positiven Wärmetönung verbunden, sodaß nach dem Anheizen auf die Reaktions-Temperatur zum weiteren Ablauf der Reaktion keine Wärmezufuhr notwendig ist. Die durch Abstrahlung der Apparatur in Verlust gehende Wärme wird bei hinreichender Isolation des Reaktionsgefäßes durch die Hydrierwärme kompensiert.

Vorstehende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Jena und im Pharmazeutisch-Chemischen Laboratorium der Universität Münster auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des Institutes, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Kaufmann für sein stets gezeigtes Interesse und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Julius, August Kohlhaas, wurde geboren am 12. Oktober 1905 als Sohn des Direktors Julius Kohlhaas und seiner Ehefrau Rosa geb. Drieselmann. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule zu Mühlheim a. Main trat ich Ostern 1915 in die Oberrealschule am Friedrichsplatz zu Offenbach a. Main ein, die ich mit dem Reifezeugnis 1924 verließ. Ich begann mein Studium in Frankfurt a. Main und setzte es in Bonn und Jena fort. Nach bestandenem 2. Verbandsexamen begann ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. H. P. Kaufmann vorliegende Arbeit, die ich nach dem Ruf meines hochverehrten Chefs hier in Münster beendete.